

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences physiques

PAR

M^{lle} Odile HUN

Assistante à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE. - Contribution à la détermination de l'hydratation des ions en solution.

2^e THÈSE. - Calcul du pouvoir rotatoire magnétique des corps composés - Application au choix des formules de constitution.

Soutenues le 17 décembre 1937 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. BOURION.

Examineurs . } de MALLEMANN.
URION.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1937

CONTRIBUTION

à la

Détermination de l'hydratation des ions en solution



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences physiques

PAR

M^{lle} Odile HUN

Assistante à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE. - Contribution à la détermination de l'hydratation des ions en solution.

2^e THÈSE. - Calcul du pouvoir rotatoire magnétique des corps composés - Application au choix des formules de constitution.

Soutenues le décembre 1937 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. BOURION.

Examineurs . } de MALLEMANN.
URION.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1937

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: N...

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.,
RAYBAUD, BOURION, CUÉNOT, GAIN, LEAU.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Secrétaire honoraire: M. BERTRAND.

Professeurs:

MM. N...	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
N...	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N...	Chimie physique et Electrochimie
N...	Calcul différentiel et intégral.
DELSARTE	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DUBREIL	Mathématiques appliquées.
JOLY	Géologie de Lorraine.
LAPORTE	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. LENOIR	Botanique.
LERAY	Mathématiques
POIROT	Physique.

Secrétaire: M. LAPOINTE



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A. M. F. BOURION

Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

INTRODUCTION

L'étude des solutions est un problème complexe, surtout en ce qui concerne la détermination des liaisons qui peuvent exister entre le solvant et la substance dissoute.

Ces dernières années, la question des solvates a fait l'objet de nombreuses recherches, spécialement dans le cas des solutions aqueuses. L'intérêt de ces phénomènes a augmenté du fait que divers auteurs, FAJANS entre autres, y voient la cause de la dissociation électrolytique. D'après eux, les ions, sous l'influence de l'attraction des dipôles de l'eau, relâchent leur position dans le réseau cristallin et entrent en solution entourés d'une enveloppe de molécules du solvant.

Dans ce travail, je me suis précisément proposé de contribuer à l'étude de l'hydratation des sels, et j'ai pour cela, utilisé la méthode établie par MM. BOURION et ROUYER et moi-même (1). Elle consiste à étudier par voie cryoscopique le comportement de la résorcine parallèlement dans l'eau pure et dans les solutions salines, pour déduire des différences observées, le nombre de molécules d'eau fixées par le sel.

En collaboration avec M. BOURION, j'ai expérimenté les solutions de chlorure, nitrate et iodure de sodium, de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique; j'ai poursuivi seule ces déterminations par l'étude des bromures d'ammonium, de sodium, lithium, calcium, des iodures d'ammonium et de potassium, des nitrates d'ammonium et de lithium, des chlorures de manganèse, cobalt, nickel, cadmium, des sulfates d'ammonium, magnésium, zinc, cadmium, manganèse, nickel, des acides sulfurique et nitrique.

(1) C. R., 196, 1933, p. 1015.

Ce travail qui m'a été suggéré par M. F. BOURION, a été exécuté sous sa bienveillante direction au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Nancy. Je suis heureuse de pouvoir exprimer ici à mon Maître, dont les précieux conseils et les encouragements m'ont permis d'effectuer ces recherches, ma profonde reconnaissance et de l'assurer de ma respectueuse affection.

Je tiens à faire part de ma gratitude à M. ROUYER qui n'a cessé au cours de ce travail de me faire profiter de sa grande expérience.

Je remercie M. TRAVERS, directeur de l'Ecole des Industries chimiques pour toutes les facilités qu'il m'a accordées durant ces recherches et MM. DE MALLEMANN et URION d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Les auteurs se sont proposé, dans leurs recherches sur les hydrates, soit simplement de prouver leur existence, soit de fixer le nombre des molécules d'eau qui les constituent, soit même de pénétrer leur structure et se sont adressés dans ce but à des méthodes physico-chimiques extrêmement variées, dont je ne citerai que les principales.

J'examinerai tout d'abord les procédés basés sur la mesure de la diminution d'eau libre contenue dans le mélange; diminution qui entraîne une variation de certaines propriétés de la solution; j'étudierai ensuite les travaux basés sur les modifications subies par l'eau fixée; puis les recherches qui tendent à mettre les hydrates directement en évidence, en s'adressant à leurs caractères distinctifs.

Parmi les méthodes de la première catégorie, je retiendrai entre autres: les travaux de JONES (1) et ses collaborateurs qui ont abordé le problème, en étudiant les spectres d'absorption de liquides colorés (solutions Cl_2Co et Cl_2Cu) dans lesquels ils ont dissous divers sels. L'addition de ces électrolytes augmente l'importance des bandes d'absorption; tout se passe comme si la solution se concentrait en produit colorant. Ces auteurs en déduisent qu'une partie de l'eau a été fixée par le sel, sans tirer de conclusions quantitatives.

D'autres propriétés des solutions, comme la pression osmotique, la tension de vapeur et par suite la température d'ébullition et de congélation, sont directement influencées par la quantité d'eau libre qui se trouve en présence de la

(1) JONES, *Am. Chem. Jour.*, **37**, 1907, p. 126, 207, 244; **41**, 1909, p. 163.

substance dissoute, et divers auteurs ont cherché à les utiliser, pour la détermination de l'hydratation des sels. LOOMIS (2), PONSOT (3), JONES (4), BILTZ (5), NOYES et ELLIS (6) étudient les variations de l'abaissement cryoscopique moléculaire, avec la concentration de la solution, et classent les éléments au point de vue de leur affinité pour l'eau. JOHNSTON (7) effectue des recherches analogues à la fois par cryoscopie et par ébullioscopie. DOLESALLECH (8), à la suite de travaux nombreux sur les solutions concentrées, déduit directement l'hydratation relative des sels de l'abaissement des tensions de vapeur de leurs solutions.

Plusieurs savants ont abordé la question en étudiant la solubilité de différents gaz (H_2 , O_2 , CO , N_2 , NO) et d'autres substances, comme l'acétate d'éthyle dans l'eau et les solutions salines. La solubilité est plus faible en présence de sel que dans l'eau pure, cette diminution s'explique par l'hydratation du sel, si l'eau fixée par lui devient impropre à la dissolution des substances en question. PHILIP (9) montre par cette méthode, que l'hydratation croît avec la dilution. Plus tard, MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPETER (10) déterminent la solubilité de N_2O et C_2H_2 dans les solutions de nombreux sels, aux températures de 25° et 0° , ils déduisent de leurs expériences des séries de valeurs pour l'hydratation des ions, qui sont en accord avec la majorité des autres déterminations, constatent que la charge d'eau des ions décroît quand la concentration augmente et qu'elle est légèrement plus forte à 0° qu'à 25° .

SEITH (11) et ensuite FREUNDLICH et SCHNELL (12), mesurent la tension superficielle de solutions aqueuses qui

(2) *Wiedemanns Ann.*, **57**, 1896, p. 465; **60**, 1896, p. 523.

(3) *Recherches sur les congélations*, Paris, 1896.

(4) *Zeit. Phy. Chem.*, **74**, 1910, p. 325.

(5) *Zeit. Phy. Chem.*, **40**, 1902, p. 185.

(6) *Am. Che. Soc.*, **39**, 1917, p. 2532.

(7) *Trans. Roy. Soc.*, **45**, 1908, p. 855.

(8) *Zeit. Phy. Chem.*, **98**, 1921, p. 395.

(9) *Trans. Chem. Soc.*, **91**, p. 711 et **107**, 1915, p. 377.

(10) *Zeit. anorg. Chem.*, **141**, 1924, p. 38.

(11) *Zeit. Phy. Chem.*, **117**, 1925, p. 257.

(12) *Zeit. Phy. Chem.*, **133**, 1928, p. 151.

contiennent simultanément une substance active, au point de vue capillaire, et un électrolyte qui ne l'est pas. La tension superficielle due à la substance active (alcool isoamylique par exemple) est modifiée par la présence du sel et tout se passe ici encore comme si la concentration de la substance témoin, était augmentée. Une partie de l'eau est soustraite à la solution par le sel.

KOSAKEWITSCH (13) tire, par un raisonnement analogue, l'hydratation des ions de la variation d'adsorption du phénol par le charbon, dans l'eau et les solutions salines.

BJERRUM (14) essaye de fixer la charge d'eau des ions, en s'appuyant sur leurs « coefficients d'activité réels » déterminés par force électro-motrice. Dans ce cas, l'eau d'hydratation intervient doublement : une première fois et c'est la principale, en augmentant la concentration du sel, parce que soustraite à la solution, une deuxième fois, en modifiant l'activité de l'ion. En effet, l'activité de l'ion anhydre que l'on mesure, doit être multipliée, s'il est chargé de m H_2O , par A^m , A étant l'activité de l'eau dans les conditions où l'on opère. D'après BJERRUM, le coefficient d'activité d'un ion, passe par un minimum pour une concentration donnée, d'autant plus faible, que l'ion est plus chargé d'eau. SCHREINER et ERLING (15) se sont basés sur les relations de BJERRUM pour déduire de leurs mesures de f. e. m. et de point de congélation, la charge d'eau des ions.

Les méthodes suivantes cherchent à atteindre l'hydratation de l'ion, par les propriétés qu'acquiert l'eau en se fixant à lui.

GETMAN et WILSON (16) ont déterminé la réfraction de divers sels dans l'eau, et comparé les valeurs ainsi obtenues, à celles qu'ils déduisent de la réfraction atomique dans l'hypothèse où les réfractions du corps dissous et du solvant, ne seraient pas modifiées par la dissolution. Ils attribuent la mauvaise concordance qu'ils constatent

(13) *Zeit. Phy. Chem.*, A **150**, 1930, p. 295.

(14) *Zeit. anorg. Chem.*, **109**, 1920, p. 275.

(15) *Zeit. anorg. Chem.*, **135**, 1924, p. 333.

(16) *Am. Chem. Journ.*, **40**, 1908, p. 468.

presque toujours, à une variation des propriétés optiques de l'eau, due à la formation d'hydrates.

C'est en se basant sur le même principe, que TYRER (17) explique la contraction qui accompagne généralement la dissolution d'un sel dans l'eau, et cherche à en tirer des conclusions sur l'hydratation des ions. HEYDWEILLER (18) déduit par des considérations analogues, une évaluation approximative de l'hydratation des ions, de l'étude du poids spécifique des solutions.

TAMMANN (19) et MAGIE (20) constatent que la chaleur spécifique d'une solution, est plus faible que ne l'exigerait l'additivité des chaleurs des composants. Ils expliquent leurs observations, par la formation d'hydrates, en admettant que la capacité calorifique de l'eau fixée, est plus faible que celle de l'eau libre.

La diminution d'entropie de l'eau qui accompagne la dissolution des électrolytes, a été utilisée de la même manière par ZWIKY (21), WEBB (22), LATIMER et KASPER, et en particulier par Ulich (24). Cet auteur déduit l'*hydratation chimique* des ions, de la variation d'entropie moyennant l'hypothèse suivante: les molécules liées à l'ion, sont orientées et condensées, on peut donc, au point de vue de l'entropie, les assimiler à celles de la glace. Ceci revient à considérer que la perte d'entropie par molécule d'eau fixée est de 6 calg., et permet de calculer l'hydratation.

J'envisagerai pour terminer, les procédés qui s'appuient sur les propriétés caractéristiques de l'ensemble ion-eau.

FAJAN (25) mesure la chaleur de formation de nombreux hydrates d'ions, en retranchant de la chaleur de dissolution la quantité correspondant à la « gitter énergie » (*) de

(17) *Chem. Soc.*, **99**, 1911, p. 871.

(18) *Ann. de Phys.* (4), **30**, 1909, p. 873; (4), **37**, 1912, p. 739.

(19) *Zeit. Phys. Chem.*, **18**, 1895, p. 625.

(20) *Am. Phys. Review*, **9**, 1899, p. 65.

(21) *Physical Zeit.*, **27**, 1926, p. 271.

(22) *Am. Chem. Soc.*, **48**, 1926, p. 2589.

(23) *Am. Chem. Soc.*, **51**, 1929, p. 2297.

(24) *Zeit. Elekt.*, **36**, 1930, p. 497.

(25) *Naturwissenschaften*, **8**, 1920, p. 373; **9**, 1921, p. 729.

(*) Energie nécessaire pour séparer deux ions depuis leur position dans le cristal jusqu'à l'infini.

BORN, il obtient ainsi, des séries qui lui permettent l'hydratation d'un point de vue purement relatif.

Une des méthodes les plus employées, est la « méthode de transport ». Elle consiste à électrolyser une solution du sel étudié, et à déduire l'hydratation du transport d'eau effectué par les ions. Pour mesurer l'eau entraînée, les auteurs ont recours soit à une paroi appropriée, pour séparer le compartiment anodique du compartiment cathodique, soit à un corps témoin qui ne prend pas part à l'électrolyse et dont ils étudient les variations de concentrations au voisinage des électrodes. LOTMAR, GARRARD et OPPERMANN (26) ont opéré en présence d'acide borique, BÜCHBOCK (27) en présence de résorcine et WASHBURN (28) de sucre de canne; pour séparer les compartiments REMY (29) stabilise la partie médiane de la solution avec de la gélatine, BABOROSKY et ses collaborateurs utilisent le papier parchemin. Par cette méthode, qu'ils ont perfectionnée, BABOROVSKY (30), WAGNER et VELISCK ont étudié récemment de nombreux sels à des concentrations diverses; les nombres qu'ils obtiennent ainsi, sont d'accord avec ceux qui résultent de la plupart des autres déterminations.

RIESENFELD et REINHOLD (31), ont déterminé l'hydratation d'un grand nombre d'ions, en s'appuyant sur les variations de leurs mobilités avec la température et la concentration.

LORENZ (32), applique la formule de STOKES-EINSTEIN aux déplacements des ions dans l'eau, et déduit ainsi leur volume de leur mobilité. Il compare le volume ainsi obtenu, à celui qu'il tire des états correspondants, et attribue les différences qu'il constate, à l'hydratation. Cette méthode conduit à des contradictions, l'eau ne constituant

(26) *Ges Wiss Göttingen*, **68**, 1900.

(27) *Zeit. Phy. Chem.*, **55**, 1906, p. 563.

(28) *Zeit. Phy. Chem.*, **66**, 1909, p. 513.

(29) *Zeit. Phy. Chem.*, **89**, 1915, p. 529.

(30) *J. Chim. Phys.*, **25**, 1928, p. 452.

(31) *Zeit. Phy. Chem.*, **66**, 1909, p. 672.

(32) *Zeit. f. Elekt. Ch.*, **26**, 1920, p. 424.

pas un milieu homogène pour des particules de la dimension des ions.

BRINTZINGER (33) au lieu de mesurer le volume des ions en solution, détermine leur poids par la méthode de diffusion. A cet effet il utilise la relation $\frac{M_x}{M} = \left(\frac{\lambda_x}{\lambda} \right)^2$

dans laquelle M_x est la masse de l'ion hydraté, M , celle de l'ion de comparaison (généralement S_2O_3) λ_x et λ les coefficients de diffusion respectifs de ces deux ions. L'hydratation de l'ion S_2O_3 est obtenue par comparaison avec l'ion iode, que BRINTZINGER considère comme anhydre. Par cette méthode, l'auteur a établi une relation linéaire entre le potentiel électrostatique de l'ion, et son hydratation.

Une autre méthode de mesure du poids des ions, a été indiquée par P. DEBYE (34). Ce savant entretient des ondes ultra-sonores dans une solution électrolytique; les forces dynamiques, prennent alors une importance analogue à celle des forces de frottement. Dans ces conditions, la masse des ions a une influence sur leurs mouvements et on peut tirer de l'étude de ces derniers, des renseignements sur le poids des ions et par conséquent sur leur hydratation.

(33) *Zeit. anorg. Ch.*, **223**, 1935, p. 101.

(34) *Journ. Chim. Phys.*, **1**, 1933.

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE

J'ai utilisé la méthode de M. BOURION; elle consiste à mesurer la quantité d'eau soustraite à la solution par l'électrolyte dissous, en s'appuyant sur l'étude cryoscopique du comportement d'un corps témoin, en l'occurrence la résorcine, que l'on introduit dans le mélange.

I. — Etude des solutions de résorcine dans l'eau pure

La résorcine a été étudiée dans l'eau pure par MM. BOURION, TUTTLE, ROUYER et moi-même (1); à cet effet, nous avons dissous dans l'eau, des quantités de résorcine variant depuis la concentration 0,750 M jusqu'à la concentration 3 M à des concentrations croissant graduellement de 0,125 M.

Nous avons déterminé la quantité de résorcine dissoute dans 100 g. d'eau, en admettant l'additivité des volumes et en prenant pour la résorcine, la densité 1,24 mesurée précédemment par M. ROUYER (2).

L'étude cryoscopique de ces diverses solutions nous a montré que les abaisséments cryoscopiques moléculaires de la résorcine dans l'eau, diminuent progressivement, quand la concentration augmente, et que par conséquent, la résorcine est partiellement associée en solution aqueuse. Nous nous sommes alors proposé de rechercher s'il existe dans la région expérimentée des équilibres exclusifs entre molé-

(1) F. BOURION, E. ROUYER et M^{lle} O. HUN, C. R., **196**, 1933, p. 1015, et Ch. TUTTLE, *Thèse*, Nancy, 1930.

(2) E. ROUYER, *Thèse*, Nancy, 1928.

cules simples et associées et de quelle espèce? Si ces équilibres existent, ils sont de la forme :



Désignons (3) par x , x' et a , les masses respectives de molécules simples $C_6H_6O_2$, de molécules associées et la masse totale qui se trouvent en présence de 100 g. d'eau et par c , c' , C les concentrations respectives correspondantes (C évaluée en molécules simples) nous avons :

$$(1) \quad x + x' = a$$

$$(2) \quad c + n c' = C$$

$$(3) \quad \frac{x}{x'} = \frac{c}{n c'}$$

équations qui traduisent algébriquement (1) l'additivité des poids des molécules simples et associées, présentes dans un volume donné de solution (2), l'additivité des concentrations exprimées en molécules simples (3) la proportionnalité des concentrations aux poids de corps dissous.

D'autre part, les abaisséments cryoscopiques Δ sont considérés comme additifs d'où :

$$(4) \quad \Delta = k \left(\frac{x}{110} + \frac{x'}{n \times 110} \right)$$

et la loi des masses, supposée applicable à de tels équilibres nous donne en outre (5) :

$$K_n = \frac{c^n}{c'}$$

Dans les 5 équations précédentes a , C , Δ et k sont connus (nous verrons plus loin, comment nous avons choisi la valeur de k) nous pouvons donc déterminer les autres paramètres et tirer K_n .

(3) F. BOURION et Ch. TUTTLE, *Journ. Chim. Phys.*, **26**, 1929, p. 291.

En effet (3) peut s'écrire:

$$(5) \quad \frac{c}{c + n c'} = \frac{x}{x + x'} = \frac{x}{a}$$

ou

$$(6) \quad \frac{c}{C} = \frac{x}{a}$$

$$(7) \quad c = \frac{C}{a} x$$

De l'équation (4), on peut éliminer x' à l'aide de la relation $x = (a - x')$ et tirer x :

$$x = \frac{\Delta \times n \times 110 - a k}{k (n - 1)}$$

l'introduction de cette valeur dans la relation (7) conduit à

$$c = \frac{C}{a} \times \frac{\Delta \times n \times 110 - a k}{k (n - 1)}$$

et comme

$$c' = \frac{C - c}{n}$$

$$c' = \frac{C}{n} - \frac{C}{a n} \times \frac{\Delta \times n \times 110 - a k}{k (n - 1)}$$

et

$$(8) \quad K_n = \frac{n C^{n-1} (n \times 110 \Delta - a k)^n}{(n - 1)^{n-1} a^{n-1} k^{n-1} (n a k - n \times 110 \times \Delta)}$$

DÉTERMINATION DE k

L'expérience nous a montré qu'en solution suffisamment étendue, la résorcine est entièrement dépolymérisée et ceci nous a permis de déterminer la constante cryoscopique de

l'eau, à partir de solutions diluées de ce corps. A cet effet, nous avons opéré avec des solutions de concentrations 0,0625 et 0,125. Les abaisséments observés étant particulièrement petits, nous avons repris, avant chaque expérience, le point de congélation de l'eau pure pour diminuer les causes d'erreur.

Les résultats obtenus sont les suivants:

TABLEAU I

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ	Δ moyens	k
0,0625	0,6913	0,118	0,1166	18,5
»	»	0,115		
»	»	0,117		
»	»	0,117		
»	»	0,116		
0,125	1,3904	0,229	0,232	18,3
»	»	0,231		
»	»	0,234		
»	»	0,232		
»	»	0,234		

Pour nos recherches, nous avons employé la valeur moyenne:

$$k = 18,4$$

Degré d'association de la résorcine en solution dans l'eau

Les abaisséments cryoscopiques observés, sont contenus dans le tableau II.

TABLEAU II

Concentrations	Δ observés			Moyennes
	Ch. Tuttle	E. Rouyer	O. Hun	
0,750	1,251	1,236-1,235	1,246-1,243	1,242
0,875	1,432	1,419-1,416	1,431-1,426	1,425
1 M	1,611	1,607-1,608	1,614-1,615	1,611
1,125	1,792	1,785-1,787	1,795-1,793	1,790
1,250	1,978	1,967-1,967	1,971-1,971	1,971
1,375	2,151	2,147-2,145	2,153-2,152	2,150
1,500	2,328	2,322-2,321	2,327-2,328	2,325
1,625	2,507	2,510-2,505	2,502-2,504	2,504
1,750	2,674	2,674-2,680	2,678-2,684	2,678
1,875	2,859	2,853-2,861	2,862-2,867	2,860
2 M	3,037	3,041-3,039	3,047-3,049	3,043
2,125	3,227	3,229-3,223	3,234-3,232	3,229
2,250	3,428	3,407-3,405	3,422-3,419	3,416
2,375	3,619	3,597-3,599	3,614-3,607	3,607
2,500	3,796	3,794-3,796	3,813-3,806	3,801
2,625	3,995	3,994-3,995	4,008-4,010	4,000
2,750	4,208	4,198-4,201	4,202-4,209	4,203
2,875	4,416	4,404-4,408	4,416-4,415	4,412
3 M	4,629	4,615-4,617	4,618-4,622	4,620

A partir des Δ moyens ainsi obtenus, nous avons calculé les valeurs de K_n pour $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ et constaté que le paramètre K_2 augmente constamment, pendant que le paramètre K_4 diminue progressivement et que seul, K_3 nous fournit une bonne série de constantes, s'étendant depuis la concentration 1 M, jusqu'à la concentration 3 M, toutes deux incluses (tableau III).

TABLEAU III

Concentrations	Poids pour 100 g. d'eau	Δ moyens	K_2	K_3	K_4	Δ calculés $K_3 = 3,500$
0,625	7,2785	1,055	2,52	2,99	1,88	1,069
0,750	8,8381	1,242	.	3,0911	.	1,257
0,875	10,4350	1,425	.	3,1729	.	1,440
1 M	12,0708	1,611	1,76	3,3470	2,17	1,619
1,125	13,7469	1,790	.	3,4016	.	1,798
1,250	15,4649	1,971	.	3,4874	.	1,972
1,375	17,2262	2,150	.	3,5368	.	2,146
1,500	19,0326	2,325	.	3,5218	.	2,323
1,625	20,8857	2,504	.	3,5461	.	2,500
1,750	22,7876	2,678	.	3,4980	.	2,678
1,875	24,7400	2,860	0,88	3,5178	5,72	2,858
2 M	26,7451	3,043	.	3,5233	.	3,0405
2,125	28,8050	3,229	.	3,5311	.	3,2255
2,250	30,9219	3,416	.	3,5219	.	3,413
2,375	33,0983	3,607	.	3,5192	.	3,605
2,500	35,3368	3,801	.	3,5113	.	3,799
2,625	37,6400	4,000	.	3,5119	.	3,998
2,750	40,0010	4,203	.	3,5176	.	4,200
2,875	42,4519	4,412	.	3,5178	.	4,409
3 M	44,9670	4,620	0,42	3,4934	8,90	4,622

La valeur moyenne de K_3 dans l'intervalle considéré est :

$$K_3 = 3,500$$

Les abaisséments calculés pour $K_3 = 3,500$, sont très voisins des valeurs moyennes tirées de l'expérience. Les

écarts, que l'on observe, ne dépassent pas les erreurs expérimentales. En particulier, entre la concentration 1,250 et la concentration 3 M, l'écart maximum que nous rencontrons est de 0°,004 (1,375 — 1,625), l'accord est excellent.

II. — Etude du comportement de la résorcine

dans les solutions salines

Application à la détermination de l'hydratation des sels

Pour étudier le comportement de la résorcine dans les solutions salines, nous avons constitué des mélanges ternaires, de même concentration en résorcine, que les solutions aqueuses expérimentées précédemment; et avons ensuite déterminé l'abaissement cryoscopique de la résorcine, dans les mélanges; son poids étant rapporté à 100 g. d'eau. Nous indiquerons tout de suite, que ce poids s'obtient en admettant que la résorcine à 15°, conserve dans les solutions salines, la même densité 1,24 que dans l'eau. Le volume de liquide, mis en présence du poids de résorcine correspondant à une concentration donnée, est le même que pour l'eau, quelle que soit la solution. Ce volume contient un poids d'eau variable, facile à déterminer. En effet, le poids d'eau contenu dans un litre de solution, s'obtient à 15°, température à laquelle se font en moyenne, les mélanges ternaires, en retranchant du poids du litre de solution, celui du sel que l'on y a dissous.

M. BOURION (4) a démontré par voie thermodynamique, que, dans un mélange ternaire, si la pression osmotique P_1 , de la substance 1 dans ce mélange, est la même que dans la solution de 1 dans le solvant pur, en présence du même poids de ce solvant, sans que cette pression osmotique obéisse nécessairement à la loi de Van't'Hoff relative aux solutions diluées, et si la substance 2, satisfait dans le mélange ternaire à la loi de Van't'Hoff, la dissolution de 2 dans la solution de 1 dans le solvant pur, suit les lois de la cryoscopie et la constante cryoscopique du

(4) MM. BOURION et TUTTLE, *J. Chim. Phys.*, **26**, 1929, p. 291.

milieu, est celle du solvant pur. Les mélanges étudiés remplissent les conditions indiquées, la substance 1 étant le sel, la substance 2 la résorcine. La résorcine doit donc obéir dans ce mélange, aux lois de la cryoscopie, la constante du milieu étant 18,4.

Nous admettons (5) en première approximation que le comportement de la résorcine n'est pas troublé par la présence du sel, si donc toute l'eau contenue dans la solution, sert à dissoudre le polyphénol, les constantes K_3 calculées comme dans l'eau pure, et dans la même région, devraient être en moyenne égales à 3,500 (*). On constate qu'il n'en est rien, les valeurs obtenues sont trop élevées, *une partie de l'eau a été soustraite à la liqueur par le sel.*

Pour ramener la moyenne des paramètres K_3 à la valeur 3,500, qui correspond aux équilibres réels de la résorcine dans l'eau : nous devons élever la valeur de k . Tout se passe comme si la constante cryoscopique de l'eau augmentait.

Le problème revient à déterminer la constante cryoscopique apparente du milieu, que nous désignerons par k' ; ceci est facile par des tâtonnements qui, avec quelque habitude, se réduisent à peu de chose.

De la connaissance de k' , nous déduisons le poids d'eau fixé par le sel. En effet, désignons par y la quantité d'eau restée libre dans 100 g. d'eau du mélange ternaire. Nous avons :

$$\frac{k}{y} = \frac{k'}{100}$$

Le sel dissous dans 100 g. d'eau fixe :

$$100 - y \text{ g. d'eau ou } 100 \times \frac{k' - k}{k'} \text{ g. d'eau.}$$

(5) MM. BOURION et ROUYER et M^{lle} O. HUN, C. R., **196**, 1933, p. 1015.

(*) Nous avons accepté un ensemble de valeurs comme série de constantes lorsque l'écart entre les nombres extrêmes n'excède pas 10 % de leur moyenne.

Le poids d'eau contenu dans un litre de solution saline de concentration C_s étant P , C_s molécules de sel fixent :

$$\frac{k' - k}{k'} P$$

et le nombre de molécules d'eau fixées par une molécule de sel est alors de :

$$n = \frac{k' - k}{k'} \times \frac{P}{18 C_s} \quad (9)$$

CHAPITRE III

TECHNIQUE CRYOSCOPIQUE

Nous avons utilisé la technique de **RAOULT** (1) à peine modifiée. Cette méthode consiste à déterminer la température de l'équilibre qui s'établit entre la solution et la glace, lorsqu'après avoir refroidi la liqueur de quelques dixièmes au-dessous de cette température d'équilibre approximativement connue, on amorce la congélation avec une trace de glace. La condensation d'un peu d'eau modifie légèrement la concentration et entraîne inévitablement une légère erreur. Cependant la glace qui prend naissance dans le cryoscope, est de forme neigeuse et si son volume suffit à l'aide de l'agitation pour maintenir un bon contact entre la solution et les cristaux, son poids est pratiquement négligeable. Dans le cas qui nous occupe, l'erreur est insignifiante, puisqu'il s'agit de mesurer l'écart entre les températures de congélation de deux solutions et que seule, la différence entre les deux erreurs commises, intervient alors.

APPAREIL

Le cryoscope proprement dit, se compose d'un grand bocal en verre de 35 cm. de haut et 22 cm. de diamètre, entouré par une épaisse couche de laine et 6 gaines de feutre. A l'intérieur se trouve un deuxième vase de plus petites dimensions (25 cm/15 cm) qui repose sur le fond du premier par l'intermédiaire d'une couronne en bois; tout l'espace libre entre les deux bocalx est rempli de terre d'infusoires soigneusement tassée.

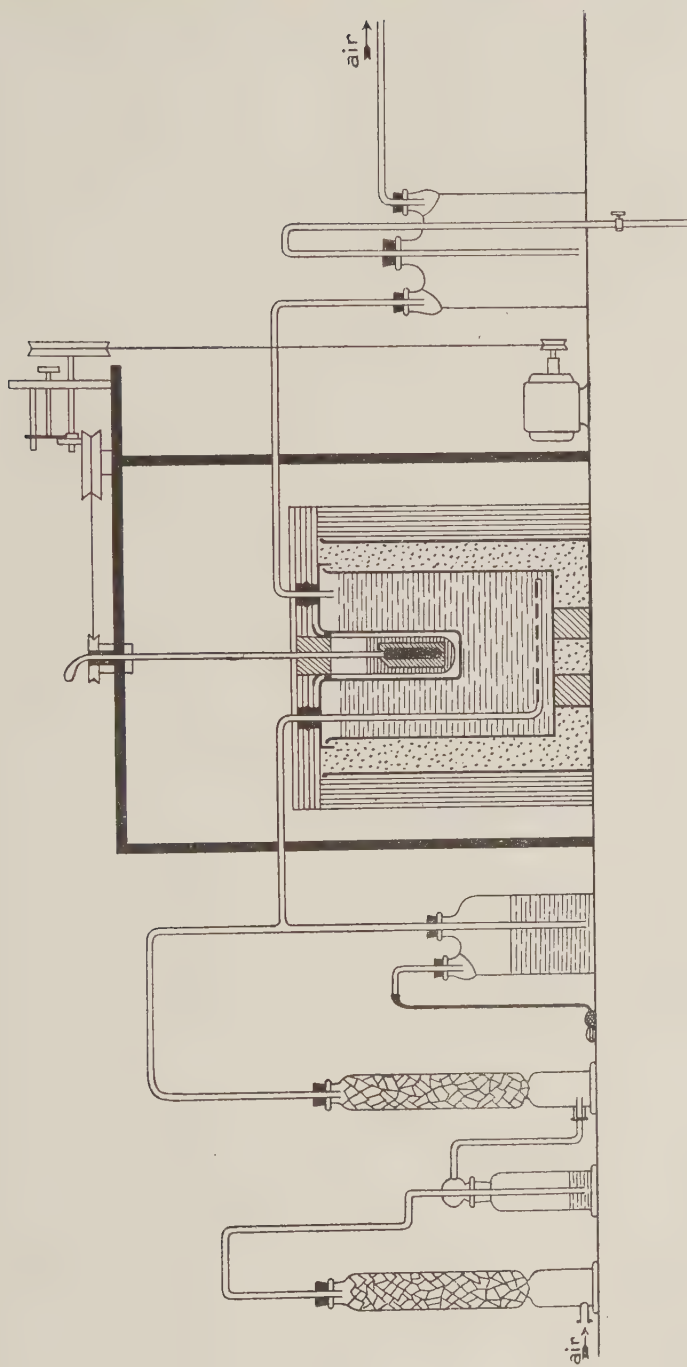
(1) **RAOULT**, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1884 (6), **2**, p. 93; 1886, **8**, p. 289; 1899 (7), **16**, p. 162; *Zeit. Phy. Chem.*, 1892, **9**, p. 343.

Le deuxième récipient constitue le *réfrigérant*, il est fermé par un couvercle de cuivre muni d'un moufle qui pénètre dans le bocal rempli d'éther. L'étanchéité du couvercle est assurée par une couche de gélatine qui a été dissoute au bain-marie dans de la glycérine. Le couvercle est percé de trois ouvertures circulaires destinées à laisser passer l'une, le thermomètre au $1/50^{\circ}$ de degré, qui donne la température de l'éther, l'autre le tube de laiton replié au fond du vase en forme de spirale et percé de trous destinés à l'arrivée de l'air qui barbotant dans l'éther, le vaporise, la troisième au tube qui met le réservoir d'éther en communication avec une trompe à eau nécessaire à l'appel d'air.

L'agitation est réalisée au sein du liquide à étudier à l'aide d'un agitateur en toile de platine constitué par un cylindre qui s'adapte au réservoir du thermomètre, et porte deux ailettes également en toile de platine, fixées sur lui le long d'une hélice. Cet agitateur est attaché au thermomètre, et entraîné par lui dans son mouvement de rotation. Un moteur électrique de $1/8$ de cheval sert à actionner le mouvement qui est transmis au thermomètre par un mécanisme adéquat, composé d'un ensemble de roulements à billes et de courroies.

L'air employé pour l'évaporation de l'éther est préalablement desséché à travers deux colonnes de chlorure de calcium anhydre et un laveur à acide sulfurique. Nous avons constaté, en effet, M. BOURION et moi, que lorsque nous voulions opérer vers -6° , -7° , l'humidité de l'air était gênante pour nos expériences. La vapeur d'eau se condense alors dans la spirale, et forme sur les trous de cette dernière de petits amas de glace qui les obstruent et enrayent ainsi le refroidissement.

La spirale d'amenée de l'air, est également en communication avec un flacon rempli d'éther à la température ambiante; une poire en caoutchouc permet d'augmenter la pression dans la bouteille, et de faire pénétrer ainsi de l'éther dans le réfrigérant, quand il est nécessaire de le réchauffer.



Nous avons utilisé pour nos recherches deux thermomètres Roberteau, l'un au $1/50^{\circ}$, l'autre au $1/100^{\circ}$ de degré, ces thermomètres sont conservés entre les expériences dans des vases thermos remplis de glace; précaution destinée à faire prendre aux thermomètres un état de régime qui favorise leur fidélité.

MESURE CRYOSCOPIQUE

Nous calculons approximativement la température de congélation du mélange étudié de manière à connaître la température t à laquelle nous devons amener le réfrigérant au moment d'amorcer la congélation. Si nous voulons réaliser un bon équilibre de température, l'éprouvette ne doit subir aucune action calorifique de la part du milieu extérieur. Or, la solution subit deux influences: l'une réchauffante par l'agitation dont elle est l'objet, l'autre refroidissante de la part du réfrigérant; il faut se placer dans des conditions telles que ces deux actions se compensent. Dans ce but, nous avons déterminé une fois pour toutes, et trouvé égale à $0^{\circ}3$ la différence qui doit exister entre la température d'équilibre de la solution et la température du réfrigérant pour que l'influence refroidissante de ce dernier, annule l'échauffement dû à l'agitation. Au moment de commencer une mesure, nous amenons le cryoscope à une température de 1 ou 2 degrés inférieure à t , pendant ce temps l'éprouvette contenant la solution à étudier, est refroidie dans un mélange de glace et de sel, jusqu'à ce que sa température soit inférieure d'environ $0^{\circ}4$ à celle de la congélation; on la transporte ensuite rapidement dans le cryoscope. Le thermomètre et l'agitateur sont mis en place, on commence l'agitation d'abord lentement, un tour par seconde, puis, lorsque la température de la solution n'est plus qu'à 1 ou 2 centièmes de degré de celle à laquelle on doit amorcer, on augmente la vitesse jusqu'à 5 tours par seconde. A ce moment on réchauffe le cryoscope par l'introduction d'éther jusqu'à la température t , et l'on amorce la congélation.

Au bout de quelques minutes, le thermomètre se fixe et on observe la température d'équilibre qui reste rigoureusement constante. Pour être certain d'avoir bien atteint le palier, on répète la lecture du thermomètre environ quatre fois de trois en trois minutes.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions salines étudiées par la suite, ont été préparées soit par pesée directe, soit par dosage, lorsque les propriétés hygroscopiques du sel l'imposaient. Dans tous les cas, nous avons amené la solution à la concentration exacte que nous voulions étudier.

Chaque expérience se fait sur un volume de 125 cm^3 ; c'est la quantité minima nécessaire pour que dans le cryoscope, le réservoir du thermomètre plonge entièrement dans le liquide. Les mélanges ternaires de 125 cm^3 s'obtiennent en dissolvant le poids de résorcine nécessaire dans quelques centimètres cubes de la solution saline étudiée que l'on introduit dans un flacon jaugé de 125 cm^3 , on n'effectue toutefois l'affleurement que quelques heures après la dissolution de la résorcine, qui entraîne un refroidissement notable du mélange.

Ces opérations sont identiques pour toutes les séries l'eau y comprise; seule, la solution change.

DEUXIÈME PARTIE

Hydratations globales de quelques sels

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE

En collaboration avec M. BOURION j'ai étudié les solutions de chlorure de sodium, nitrate de sodium, iodure de sodium, bromure de potassium, et d'acide chlorhydrique aux concentrations 1 M et 0,5 M. Les résultats expérimentaux nous ont permis de déterminer l'hydratation de ces électrolytes en solution 1 M et 0,5 M sauf pour l'acide chlorhydrique et l'iodure de sodium où cela ne nous a été possible qu'en solution 0,5 M. Nous avons opéré comme il a été indiqué plus haut en dissolvant des quantités croissantes de résorcine dans les solutions salines et en déterminant la constante cryoscopique de ces solutions de manière que le paramètre K_3 d'équilibre entre molécules simples et triples de résorcine soit égale à 3,500.

CHLORURE DE SODIUM (1)

Pour la solution de ClNa 1 M lorsque la concentration en résorcine varie de 0,750 à 2 M, K_3 moyen est de 3,5085 pour $k' = 24,28$; pour la série ClNa 0,5 M lorsque la concentration en résorcine croît de 1,000 M à 2,500, K_3 moyen est de 3,4918 pour $k' = 21,45$. Par extrapolation en utilisant les valeurs de K_3 correspondant à d'autres valeurs de k' on calcule facilement que $K_3 = 3,500$ pour $k' = 24,287$ pour la série ClNa 1 M, et pour $k' = 21,445$ pour la série ClNa 0,5 M.

Les hydrates correspondant aux k' déterminés sont:

en solution 1 M		$\text{ClNa } 13,2 \text{ H}_2\text{O}$
en solution 0,5 M		$\text{ClNa } 15,6 \text{ H}_2\text{O}$

(1) F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *C. R.*, **196**, 1933, p. 1489.

Ces résultats s'accordent bien avec ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes. En effet en solution 1 M à la suite d'expériences relatives aux nombres de transport BABOROVSKY, VELISEK et WAGNER (2) ont conclu à une hydratation de 12 à 13 molécules d'eau; WASHBURN (3) par la même méthode à une hydratation de 12,4 H₂O; alors que par des mesures de solubilité de N₂O, C₂H₂, O et H divers auteurs ont trouvé respectivement 12 H₂O (4), 15 H₂O (5), 11 H₂O (6) et par des mesures de tensions superficielles 17 H₂O (7) et 16 H₂O (8).

NITRATE DE SODIUM (9)

Nous obtenons de bonnes constantes K₃ pour les équilibres entre molécules simples et triples de résorcine dans les solutions de NO₃Na 1 M et 0,5 M. Ces séries ont été prolongées jusqu'aux concentrations en résorcine de 2,750 M et 3,250 M, parce que ces déterminations, comme nous le verrons plus loin, présentaient une importance particulière pour l'étude de l'hydratation propre des ions.

En solution 1 M la constante se tient depuis la concentration 1 M en résorcine jusqu'à la concentration 2,750, avec $k' = 22,22$ K₃ moyen est de 3,496. Pour la série 0,5 M nous avons une constante K₃ lorsque la concentration en résorcine varie de 1,250 à 3,250 sa valeur moyenne pour $k' = 20,47$ est 3,508.

Par extrapolation on calcule que K₃ = 3,500 pour $k' = 22,223$ en solution 1 M et pour $k' = 20,475$ en solution 0,5 M. Ces valeurs de k' nous conduisent aux hydrates suivants:

en solution 1 M NO₃Na, 9,3 H₂O
 en solution 0,5 M NO₃Na, 11,1 H₂O

(2) *J. Chim. Phys.*, **25**, 1928, p. 452-481.

(3) *Z. Phys. Chem.*, **66**, 1909, p. 563.

(4) MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPER, *Z. anorg. Chem.*, **141**, 1924, p. 38-81.

(5) GEFFCKEN, *Zeit. Phys. Chem.*, **49**, 1904, p. 257.

(6) STEINER, *Ann. Physique*, **52**, 1894, p. 275.

(7) FREUNDLICH et SCHNELL, *Zeit. Phys. Chem.*, **133**, 1928, p. 151.

(8) SEITH, *Zeit. Phys. Chem.*, **117**, 1925, p. 257.

(9) F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *C. R.*, **201**, 1935, p. 660.

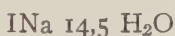
Par la méthode des solubilités MANCHOT (10) et ses collaborateurs ont trouvé qu'en solution 1 M une molécule de NO_3Na fixe 8,7 H_2O cette valeur est très voisine de la nôtre.

IODURE DE SODIUM (11)

Nous n'avons pu déterminer directement l'hydratation globale des ions de l'iodure de sodium en solution 1 M parce qu'on n'observe pas de constante du paramètre K_3 . En solution 0,5 M on obtient au contraire une bonne constante du paramètre K_3 quand la concentration en résorcine varie de $C = 1,000$ à $C = 2,500$. La valeur de k' qui correspond à $K_3 = 3,500$ est:

$$k' = 21,2198$$

L'hydrate correspondant est:



BROMURE DE POTASSIUM (12)

Les abaisséments cryoscopiques de la résorcine dans les solutions de bromure de potassium nous ont fourni de bonnes constantes K_3 quand la concentration en résorcine varie de 0,875 à 2,000 M pour la solution BrK 1 M. et lorsqu'elle varie de 0,875 à 2,500 M pour la solution BrK 0,5 M.

Nous avons trouvé que les valeurs de k' qui correspondent à $K_3 = 3,500$ sont en solution 1 M $k' = 21,685$ en solution 0,5 M $k' = 20,178$. Les hydratations déduites de ces résultats sont:

en solution 1 M..... $\text{BrK } 8,1 \text{ H}_2\text{O}$

en solution 0,5 M..... $\text{BrK } 9,6 \text{ H}_2\text{O}$

(10) MANCHOT, *loc. cit.*

(11) F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *C. R.*, **204**, 1937, p. 1872.

(12) F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *C. R.*, **198**, 1934, p. 1921.

Ces nombres sont d'accord avec celui obtenu en solution 1 M par des mesures de transport (13) qui est $\text{BrK } 8 \text{ H}_2\text{O}$, et avec ceux qui ont été déduits à cette même concentration des expériences de solubilités et qui sont suivant les auteurs $\text{BrK } 8,6 \text{ H}_2\text{O}$ (14) et $\text{BrK } 7,6 \text{ H}_2\text{O}$ (15).

Les charges d'eau du bromure de potassium ainsi déterminées sont légèrement inférieures à celles que MM. F. BOURION et E. ROUYER (15) ont trouvées pour le chlorure de potassium

en solution 1 M..... $\text{ClK } 8,6 \text{ H}_2\text{O}$

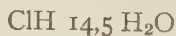
en solution 0,5 M..... $\text{ClK } 10,2 \text{ H}_2\text{O}$

ceci nous indique que l'hydratation de l'ion brome est plus faible que celle de l'ion chlore.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (16)

Les valeurs obtenues pour K_3 en solution 1 M croissent continuellement et ne nous permettent pas de tirer de conclusions quant à l'hydratation de l'acide chlorhydrique à cette concentration.

En solution 0,5 M la constance des paramètres K_3 est satisfaisante. Pour $k' = 21,20$ la valeur moyenne de K_3 est 3,485 quand la concentration en résorcine varie de 1,500 à 3 M et la constante cryoscopique k' correspondant à $K_3 = 3,500$ est $k' = 21,189$ et l'hydrate qui lui correspond :



Cette valeur est très voisine de celle (ClH , 12,5 à 13,5 H_2O) trouvée par SCHREINER (17) à l'aide de mesures d'activité; par contre la méthode de transport utilisée par BABOROVSKY, VELISCK et WAGNER (18) n'a donné que

(13) BABOROVSKY, *loc. cit.*

(14) GEFFCKEN, *loc. cit.*

(15) C. R., **196**, 1933, p. 1111.

(16) C. R., **202**, 1936, p. 2149.

(17) Zeit. f. anorg. Chem., **135**, 1924, p. 333.

(18) J. Ch. Phy., **25**, 1928, p. 452.

$\text{ClH } 5 \text{ H}_2\text{O}$; il se peut, comme ces auteurs l'ont indiqué, que ce grand écart provienne de ce que SCHREINER utilise un procédé statique alors que le leur est dynamique. La méthode cryoscopique en accord avec celle de SCHREINER est précisément statique.

Nous remarquons ainsi que la charge d'eau de l'acide chlorhydrique est voisine de celle que nous avons trouvée pour le chlorure de sodium ($\text{ClNa } 15,6 \text{ H}_2\text{O}$) à la même concentration.

CHAPITRE PREMIER

HYDRATATIONS GLOBALES

DES BROMURES D'AMMONIUM, SODIUM, LITHIUM, ET CALCIUM

L'étude cryoscopique de la résorcine dans les solutions des bromures d'ammonium, de sodium, de lithium et de calcium a été entreprise en vue de compléter les recherches analogues faites par M. BOURION et ses collaborateurs (1) pour les solutions des chlorures correspondants et celles des chlorure et bromure de potassium. Les résultats expérimentaux m'ont permis de déterminer les hydratations globales des bromures d'ammonium, sodium et calcium en solution 1 M et 0,5 M et en solution 0,5 M seulement pour le chromure de Lithium.

Bromure d'ammonium

SOLUTION 1 M

La solution de BrAm 1 M a été obtenue en dosant le brome par le nitrate d'argent. D'après sa densité à 15° trouvée égale à 1,05481 le poids d'eau contenu dans 1 l. est :

$$1054,81 - 98 = 956,81 \text{ g.}$$

Ce poids d'eau nous permet de calculer le poids de résorcine dissous dans 100 g. d'eau sachant que la densité de

(1) F. BOURION et E. ROUYER, *C. R.*, **197**, 1933, p. 52; **198**, 1934, p. 1490 et 175; **196**, 1933, p. IIII. — F. BOURION et M^{lle} O. HUN, **196**, 1933, p. 1489; **198**, 1934, p. 1921.

la résorcine en solution aqueuse est 1,24 (2). Les abaissements cryoscopiques dus à la résorcine dans les solutions de BrAm 1 M sont donnés dans le tableau I. L'abaissement dû au sel pur est de 3°538.

TABLEAU I

Solution BrAm 1 M

Δ sel pur 3,538

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,9398	0,519	0,519
0,375.....	4,4604	0,763	0,763
0,500.....	6,0150	0,991	0,991
0,625.....	7,6075	1,218	1,218
0,750.....	9,2368	1,440-1,440	1,440
0,875.....	10,907	1,657-1,657	1,657
1 M	12,616	1,873-1,873	1,873
1,125.....	14,368	2,090-2,088	2,089
1,250.....	16,164	2,307-2,305	2,306
1,375.....	18,004	2,519-2,521	2,520
1,500.....	19,892	2,727-2,727	2,727
1,625.....	21,828	2,934-2,932	2,933
1,750.....	23,816	3,146-3,142	3,144
1,875.....	25,856	3,360-3,361	3,3605
2 M	27,9525	3,580-3,578	3,579

Quand on compare ces abaissements cryoscopiques à ceux que MM. BOURION et ROUYER (3) ont observés pour la résorcine dans la solution de ClAm, 1 M, on constate

(2) E. ROUYER, *Thèse*, Nancy, 1928.

(3) *Loc. cit.*

qu'ils sont assez voisins mais légèrement inférieurs, ce qui m'a conduit à essayer le calcul du paramètre K_3 en prenant pour k' la valeur 20,5, alors que ces auteurs ont employé $k' = 20,76$ pour ClAm 1 M. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau II.

TABLEAU II
Solution BrAm 1 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,5$	K_3 pour $k' = 20,65$
0,250		1,5841
0,375		2,0633
0,500		2,2236
0,625		2,5131
0,750	2,9595	2,7510
0,875	3,1286	2,9208
1,000	3,3005	3,0905
1,125	3,4668	3,2524
1,250	3,6306	3,4111
1,375	3,7364	3,5150
1,500	3,7392	3,5212
1,625	3,7223	3,5075
1,750	3,7385	3,5246
1,875	3,7842	3,5687
2,000	3,8174	3,6008

On constate que les valeurs de K_3 ne présentent de palier que de la concentration 1,250 à la concentration 1,750; au delà K_3 augmente un peu au lieu de diminuer faiblement comme cela se passe d'habitude. Toutefois comme l'écart entre les valeurs extrêmes de K_3 dans l'intervalle de concentrations en résorcine allant de 1,125 à 1,875 est inférieur

à 10 % de leur moyenne, j'ai conservé ce domaine pour déterminer k' .

La valeur moyenne de K_3 avec $k' = 20,5$ est 3,6883, k' est manifestement trop faible, j'ai essayé $k' = 20,65$ la valeur moyenne correspondante de K_3 est :

$$K_3 = 3,4715$$

On calcule facilement par extrapolation à partir des valeurs de K_3 qui correspondent à $k' = 20,5$ et $k' = 20,65$ que la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 20,6303$$

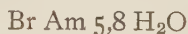
La charge d'eau d'une molécule de BrAm en solution 1 M qui résulte de cette valeur s'obtient par la relation générale (9) donnée précédemment :

$$n = \frac{k' - k}{k'} \times \frac{P}{18 C}$$

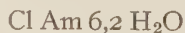
donc

$$\begin{aligned} n &= \frac{20,6303 - 18,4}{20,6303} \times \frac{958,81}{18} \\ &= 5,76 \end{aligned}$$

et l'hydrate est :



Si l'on compare à la valeur trouvée pour ClAm en solution 1 M par MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*):



on voit que la différence entre le degré d'hydratation des ions Cl et Br est 0,4 H_2O .

SOLUTION 0,5 M

La solution a été obtenue par dilution de la solution 1 M, de sa densité à 15°, 1,02759, on déduit que le poids d'eau contenu dans un litre est :

$$1027,59 - \frac{98}{2} = 978,59 \text{ g.}$$

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Solution Br Am 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8743	0,485	0,485
0,375.....	4,3609	0,717	0,717
0,500.....	5,8810	0,936	0,936
0,625.....	7,4378	1,151	1,151
0,750.....	9,0308	1,361-1,361	1,361
0,875.....	10,664	1,561-1,561	1,5625
1 M	12,335	1,763-1,761	1,762
1,125.....	14,047	1,960-1,959	1,9595
1,250.....	15,803	2,154-2,154	2,154
1,375.....	17,602	2,352-2,350	2,351
1,500.....	19,448	2,551-2,552	2,5515
1,625.....	21,341	2,750-2,752	2,751
1,750.....	23,285	2,949-2,949	2,949
1,875.....	25,280	3,140-3,145	3,1425
2 M	27,329	3,343-3,341	3,342
2,125.....	29,435	3,543-3,547	3,545
2,250.....	31,598	3,752-3,750	3,751
2,375.....	33,822	3,964-3,958	3,961
2,500.....	36,108	4,173-4,169	4,171

En me laissant guider par les valeurs de k' utilisées pour la série de concentration 1 M j'ai été conduite, pour le calcul du paramètre K_3 , à employer :

$$k' = 19,8$$

En effet j'ai remarqué, en collaboration avec M. BOURION que la différence $k' - k$, pour une solution saline de concentration 0,5 M, dépasse d'environ 0,2 à 0,3 la moitié de cette même différence correspondant aux solutions 1 M.

Les valeurs de K_3 ainsi obtenues forment le tableau V.

TABLEAU V
Solution Br Am 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 19,8$	K_3 pour $k' = 19,75$
0,250		1,5984
0,375		2,2251
0,500		2,5145
0,625		2,8192
0,750	2,9856	3,0632
0,875	3,0857	3,1507
1 M	3,1884	3,2617
1,125	3,2702	3,3434
1,250	3,3094	3,3812
1,375	3,3769	3,4487
1,500	3,4661	3,5390
1,625	3,5228	3,5963
1,750	3,5405	3,6133
1,875	3,4975	3,5692
2,000	3,4896	3,5608
2,125	3,4862	3,5574
2,250	3,4824	3,5536
2,375	3,4811	3,5526
2,500	3,4545	3,5255

On voit par l'examen du tableau V que pour des concentrations en résorcine variant de 1,125 à 2,500, le paramètre K_3 présente une bonne constance, et que sa valeur moyenne est pour $k' = 19,8$.

$$K_3 = 3,4481$$

ce nombre est inférieur à 3,500 et il y a lieu dans ces conditions de calculer K_3 en utilisant une constante cryoscopique légèrement plus petite que 19,8.

J'ai alors essayé

$$k' = 19,75$$

Les résultats de ces calculs nous montrent que de même que précédemment la zone utilisable pour la détermination de K_3 s'étend de la concentration 1,125 à la concentration 2,500 en résorcine et que la valeur moyenne de K_3 pour cet intervalle est :

$$K_3 = 3,5201$$

Par extrapolation nous obtenons la valeur de k' correspondant à $K_3 = 3,500$.

$$k' = 19,7514$$

de laquelle nous déduisons l'hydratation globale et des ions de BrAm en solution 0,5 M

$$n = \frac{19,7514 - 18,4}{19,7514} \times \frac{978,59}{18 \times 0,5} = 7,4 \text{ H}_2\text{O}$$

L'hydrate $BrAm \cdot 7,4 \text{ H}_2\text{O}$ très voisin de celui de ClAm $7,5 \text{ H}_2\text{O}$ obtenu par MM. BOURION et ROUYER lui est cependant un peu inférieur comme il est de règle entre le bromure et le chlorure d'un même cation.

Bromure de sodium

SOLUTION 1 M

La solution 1 M a été obtenue comme celle du bromure d'ammonium 1 M par dosage de brome par le nitrate d'argent, sa densité à 15° C est 1,0787 et le poids d'eau contenu dans un litre de cette liqueur est de 975 g. 7.

TABLEAU VI

Solution de bromure de sodium 1 M

Δ sel pur 3°604

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8829	0,598	0,598
0,375.....	4,3739	0,876	0,876
0,500.....	5,8985	1,146	1,146
0,625.....	7,4600	1,413	1,413
0,750.....	9,0578	1,659-1,663	1,661
0,875.....	10,6955	1,910-1,912	1,911
1 M	12,371	2,160-2,161	2,1605
1,125.....	14,089	2,407-2,405	2,406
1,250.....	15,850	2,644-2,648	2,646
1,375.....	17,655	2,889-2,883	2,886
1,500.....	19,506	3,132-3,130	3,131
1,625.....	21,405	3,371-3,363	3,367
1,750.....	23,354	3,613-3,609	3,611
1,875.....	25,355	3,852-3,852	3,852
2 M	27,411	4,094-4,096	4,095

Les abaissements cryoscopiques rapportés dans le tableau VI sont voisins de ceux que j'ai obtenus en colla-

boration avec M. BOURION (4) pour la série $\text{CINa } 1 \text{ M}$. Ceci me conduit à essayer pour le calcul des constantes K_3 , $k' = 24$ valeur voisine de 24,29 utilisée pour le chlorure de sodium. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Solution de bromure de sodium 1 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 24,0$	K_3 pour $k' = 24,13$
0,250		1,7801
0,375		2,1296
0,500		2,4877
0,625		2,8762
0,750	3,1046	2,9393
0,875	3,2677	3,1039
1 M	3,4475	3,2819
1,125	3,5673	3,4019
1,250	3,6157	3,4526
1,375	3,6606	3,4985
1,500	3,7432	3,5798
1,625	3,7202	3,5600
1,750	3,7521	3,5941
1,875	3,7370	3,5780
2 M	3,7155	3,5579

Les nombres obtenus indiquent qu'il y a une constance pour K_3 dans l'intervalle de concentrations en résorcine qui s'étend de $C = 1 \text{ M}$ à $C = 2 \text{ M}$. La valeur moyenne de K_3 pour cette région est :

$$K_3 = 3,6621$$

(4) F. BOURION et M^{lle} O. HUN, *C. R.*, **196**, 1933, p. 1489.

La valeur $k' = 24$ est trop faible pour réaliser $K_3 = 3,500$; j'ai alors essayé:

$$k' = 24,13$$

Les résultats des calculs contenus dans le tableau VII fournissent alors dans l'intervalle considéré une valeur moyenne de:

$$K_3 = 3,5005$$

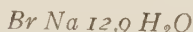
Par extrapolation on calcule la valeur k' qui conduit à $K_3 = 3,500$ elle est:

$$k' = 24,1304$$

Ceci nous permet de déterminer le nombre n de molécules d'eau fixées par une molécule de BrNa en solution 1 M

$$n = \frac{24,1304}{24,1304 - 18,4} \times \frac{18}{975,7} = 12,9$$

la charge de la Br Na



s'accorde avec celle trouvée par la méthode de transport: 11 à 12 molécules d'eau (5) et avec la moyenne de celles déduites des solubilités 11 H_2O (6) et 14 H_2O (7), mais est inférieure à celles obtenues par la mesure des tensions superficielles 15 H_2O (8) et par adsorption 17,5 H_2O (9).

SOLUTION 0,5 M

La solution obtenue par dilution de la liqueur à 1 M possède une densité de 1,0396 et contient 988 g. 1 d'eau au litre.

(5). BABOROVSKY, *loc. cit.*

(6) MANCHOT, *loc. cit.*

(7) GLASSTONE et POUND, *Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 2260 et GLASSTONE, DIMOND et E.-C. JONES, *Chem. Soc.*, **129**, 1926, p. 2935.

(8) FREUNDLICH et SCHNELL, *loc. cit.*

(9) KOSAKIEWITCH, *loc. cit.*

TABLEAU VIII

Solution Br Na 0,5 M

Δ sel pur 1,749

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8467	0,520	0,520
0,375.....	4,3191	0,766	0,766
0,500.....	5,8245	0,996	0,996
0,625.....	7,3665	1,229	1,229
0,750.....	8,9442	1,447-1,453	1,450
0,875.....	10,561	1,673-1,674	1,6735
1 M	12,216	1,891-1,891	1,891
1,125.....	13,913	2,105-2,109	2,107
1,250.....	15,652	2,320-2,322	2,321
1,375.....	17,433	2,532-2,534	2,533
1,500.....	19,261	2,745-2,741	2,743
1,625.....	21,1365	2,950-2,949	2,9495
1,750.....	23,062	3,158-3,158	3,158
1,875.....	25,038	3,375-3,379	3,377
2 M	27,067	3,587-3,587	3,587
2,125.....	29,153	3,800-3,796	3,798
2,250.....	31,296	4,016-4,017	4,0165
2,375.....	33,4975	4,235-4,241	4,238
2,500.....	35,762	4,463-4,465	4,464

Les abaisséments cryoscopiques rapportés dans le tableau précédent m'ont conduite, par comparaison avec ceux obtenus en solution ClNa 0,5 M, à essayer pour le calcul de K_3 la constante:

$$k' = 21,41$$

TABLEAU IX

Solution Br Na 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,41$	K_3 pour $k' = 21,4$
0,250		1,5348
0,375		2,0771
0,500		2,2656
0,625		2,6674
0,750	2,8332	2,8465
0,875	3,0903	3,1041
1,000	3,2518	3,2654
1,125	3,3861	3,4001
1,250	3,4855	3,4996
1,375	3,5513	3,5650
1,500	3,5779	3,5915
1,625	3,5552	3,5686
1,750	3,5380	3,5513
1,875	3,5948	3,6083
2 M	3,5517	3,5650
2,125	3,4968	3,5102
2,250	3,4772	3,4903
2,375	3,4552	3,4674
2,500	3,4370	3,4492

Les résultats des calculs consignés dans le tableau IX montrent qu'il existe une région de $C = 1 \text{ M}$ à $C = 2,500$ où le paramètre K_3 présente une bonne constance et que sa valeur moyenne dans cet intervalle est :

$$K_3 = 3,4891$$

K_3 moyen étant un peu trop faible j'ai alors effectué le calcul avec une constante cryoscopique légèrement inférieure :

$$k' = 21,4$$

et obtenu un K_3 moyen de :

$$K_3 = 3,5025$$

On calcule aisément à partir des données précédentes que la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 21,4002$$

valeur qui nous permet de fixer l'hydratation n d'une molécule de Br Na en solution 0,5 M :

$$n = \frac{21,4002 - 18,4}{21,4002} \times \frac{988,1}{18 \times 0,5} = 15,3$$

En collaboration avec M. BOURION j'ai mesuré l'hydratation du chlorure de sodium en solution 0,5 M et l'ai trouvée égale à 15,6 H_2O , ce qui est normal puisque le brome est moins hydraté que le chlore.

Bromure de Lithium

SOLUTION 0,5 M

La densité de la solution 0,5 M à 15° est de 1,0312, il s'en suit que le poids d'eau contenu dans un litre de cette liqueur est :

$$1,031,2 - 43,5 = 987,76 \text{ g.}$$

Les abaisséments cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu sont rapportés dans le tableau X.

TABLEAU X

Solution de Br Li 0,5 M

Concentrations	Δ sel pur 1,900		
	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8477	0,526	0,526
0,375.....	4,3206	0,772	0,772
0,500.....	5,8265	1,019	1,019
0,625.....	7,3690	1,255	1,255
0,750.....	8,9472	1,483-1,479	1,481
0,875.....	10,565	1,709-1,708	1,7085
1 M	12,221	1,937-1,931	1,934
1,125.....	13,917	2,150-2,146	2,148
1,250.....	15,657	2,363-2,365	2,364
1,375.....	17,439	2,577-2,579	2,578
1,500.....	19,268	2,791-2,793	2,792
1,625.....	21,144	3,006-3,010	3,008
1,750.....	23,069	3,224-3,224	3,224
1,875.....	25,046	3,436-3,440	3,438
2 M	27,076	3,653-3,661	3,657
2,125.....	29,163	3,879-3,885	3,882
2,250.....	31,306	4,107-4,107	4,107
2,375.....	33,509	4,334-4,338	4,336
2,500.....	37,774	4,565-4,571	4,568

En comparant ces résultats expérimentaux à ceux qui ont été obtenus par Br Na, j'ai été amenée pour le calcul de K_3 à essayer

$$k' = 21,9$$

Les valeurs correspondantes de K_3 sont consignées dans le tableau XI

TABLEAU XI

Solution de bromure de lithium 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,9$	K_3 pour $k' = 21,8$
0,250		1,3318
0,375		1,7703
0,500		2,3776
0,625		2,7288
0,750	2,7831	2,9131
0,875	3,0238	3,1575
1 M	3,2353	3,3725
1,125	3,2802	3,4140
1,250	3,3520	3,4853
1,375	3,3960	3,5280
1,500	3,4257	3,5572
1,625	3,4599	3,5910
1,750	3,4745	3,6054
1,875	3,4518	3,5812
2,000	3,4499	3,5784
2,125	3,4664	3,5958
2,250	3,4588	3,5878
2,375	3,4520	3,5809
2,500	3,4382	3,5670

Lorsque la concentration en résorcine varie de $C = 1$ M à $C = 2,500$ il existe une série de constantes convenables pour K_3 , dont la valeur moyenne est :

$$K_3 = 3,4107$$

La constante cryoscopique k' utilisée est donc un peu trop élevée, j'ai alors essayé :

$$k' = 21,8$$

les résultats des calculs sont rapportés dans le tableau XI, pour la même région que précédemment la valeur moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,5421$$

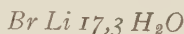
On calcule facilement à partir des moyennes obtenues pour K_3 que k' correspondant à $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 21,8320$$

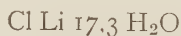
Le nombre de molécules d'eau fixées par une molécule de Br Li en solution 0,5 M est, d'après la relation que nous avons déjà indiquée

$$n = \frac{21,8320 - 18,4}{21,8320} \times \frac{987,76}{18 \times 0,5} = 17,253$$

L'hydrate correspondant est



alors qu'à la même concentration MM. BOURION et ROUYER (10) ont trouvé pour Cl Li :



SOLUTION 1 M

Les résultats expérimentaux ne m'ont pas permis en solution Br Li 1 M, de déceler l'existence d'une constante K_3 pour les équilibres de la résorcine dans ce milieu.

La densité de la solution, égale à 1,0622 conduit à un poids de 975,1 gr. d'eau par litre de solution, à partir de ce nombre on calcule les poids de résorcine pour 100 gr. d'eau inscrits dans le tableau XII.

(10) C. R., **198**, 1934, p. 1490.

Pour tenter la détermination de K_3 , j'ai utilisé la constante cryoscopique $k' = 25$ me laissant guider par les résultats obtenus pour la solution $\text{Br Na } 1 \text{ M}$; les abaisséments cryoscopiques de la résorcine dans les solutions 1 M des bromures de sodium et de lithium étant voisins. Tableau XII.

TABLEAU XII

Solution de Br Li 1 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur $4^{\circ}136$	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8846	0,612	0,612
0,375.....	4,3766	0,901	0,901
0,500.....	5,9021	1,181	1,181
0,625.....	7,4647	1,455	1,455
0,750.....	9,0634	1,724-1,718	1,721
0,875.....	10,702	1,986-1,976	1,981
1 M	12,379	2,240-2,234	2,237
1,125.....	14,098	2,490-2,488	2,489
1,250.....	15,860	2,746-2,747	2,7465
1,375.....	17,666	3,002-3,000	3,001
1,500.....	19,517	3,245-3,245	3,245
1,625.....	21,418	3,492-3,496	3,494
1,750.....	23,369	3,749-3,753	3,751
1,875.....	25,371	4,007-4,005	4,006
2 M	27,4275	4,260-4,266	4,263

Les résultats des calculs effectués dans la région susceptible de fournir une constante sont rapportés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Solution de Br Li 1 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 25,0$
1,000	3,2445
1,125	3,3388
1,250	3,4888
1,375	3,5885
1,500	3,5733
1,625	3,5890
1,750	3,6496
1,875	3,6699
2 M	3,6792

Les valeurs obtenues pour K_3 ne présentent pas de palier bien que les accroissements observés entre deux paramètres consécutifs aillent en s'amenuisant quand la concentration augmente. Si l'on pouvait prolonger la série peut-être trouverait-on une zone de constantes; malheureusement les abaissements cryoscopiques du sel et de la résorcine dans sa solution sont très élevés, leur somme pour la concentration 2 M atteint $8^{\circ}4$, limite de la portion utilisable de l'échelle du thermomètre.

La remarque faite en collaboration avec M. F. BOURION, et déjà citée plus haut (page 46), sur la relation qui existe entre les constantes cryoscopiques apparentes des solutions d'un même sel aux concentrations 1 M et 0,5 M, nous permet d'évaluer approximativement le degré d'hydratation du bromure de lithium en solution 1 M.

En effet k'_{1M} cherché correspond environ à :

$$k'_{1M} = k + 2 (k'_{0,5M} - k) = 0,25$$

ou

$$\begin{aligned} k'_{1M} &= 18,4 + 2 (21,83 - 18,4) = 0,25 \\ &= 25,01 \end{aligned}$$

Le degré d'hydratation qui correspond à cette valeur de k' est :

$$n = \frac{25,01 - 18,4}{25,01} \times \frac{975,1}{18} = 14,3$$

Ce mode d'estimation ne présente naturellement qu'une sécurité relative, si déjà l'hydrate qui en découle, cadre assez bien avec celui du chlorure de lithium déterminé par MM. BOURION et ROUYER (11) $ClLi \cdot 15 H_2O$. Les nombres obtenus par BABAROVSKI (12) 16 à 17 H_2O à l'aide de la méthode de transport et ceux que KOSAKEVITCH et ISMAILOV (13) ont tiré de leurs mesures d'adsorption 13 à 17 H_2O ne sont pas éloignés non plus du degré d'hydratation donné plus haut.

Bromure de calcium

SOLUTION 0,5 M

La solution a été amenée comme les précédentes au titre voulu par dosage du brome par le nitrate d'argent et dilution adéquate; sa densité est de 1,0833 et le poids d'eau contenu dans un litre de

$$1083 \text{ g. } 3 - \frac{200}{2} = 983 \text{ g. } 3$$

Les poids de résorcine dissous dans 100 g. d'eau ainsi que les abaisséments cryoscopiques de ce diphenol dans la solution de chlorure de calcium 0,5 M sont contenus dans le tableau XIV.

(11-12-13) *Loc. cit.*

TABLEAU XIV

Solution Br₂Ca 0,5 M
 Δ sel pur 2,789

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8605	0,591	0,591
0,375.....	4,3400	0,871	0,871
0,500.....	5,85275	1,141	1,141
0,625.....	7,4022	1,402	1,402
0,750.....	8,9876	1,655-1,655	1,655
0,875.....	10,6125	1,909-1,907	1,908
1 M	12,276	2,153-2,157	2,155
1,125.....	13,980	2,400-2,398	2,399
1,250.....	15,7275	2,644-2,638	2,641
1,375.....	17,518	2,884-2,884	2,884
1,500.....	19,355	3,129-3,125	3,127
1,625.....	21,239	3,368-3,370	3,369
1,750.....	23,173	3,613-3,615	3,614
1,875.....	25,159	3,860-3,856	3,858
2 M	27,198	4,104-4,104	4,104
2,125.....	29,294	4,345-4,349	4,347
2,250.....	31,446	4,598-4,598	4,598
2,375.....	33,660	4,854-4,854	4,854
2,500.....	35,935	5,116-5,112	5,114

Me laissant guider par le fait que ces abaisséments sont voisins de ceux que MM. BOURION et ROUYER (14) ont mesurés pour la solution de Cl₂Ca 0,5 M, j'ai essayé pour calculer les paramètres K₃ la constante

$$k' = 24,3$$

(14) C. R., **198**, 1934, p. 175.

voisine de celle $k' = 24,38$ employée pour Cl_2Ca 0,5 M. Les résultats de ces calculs sont rapportés dans le tableau XV.

TABLEAU XV
Solution Br_2Ca 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 24,4$	K_3 pour $k' = 24,3$
0,250		1,4211
0,375		1,9463
0,500		2,3785
0,625		2,3711
0,750	2,7412	3,8555
0,875	2,9639	3,0806
1 M	3,1099	3,2270
1,125	3,2208	3,3383
1,250	3,3017	3,4188
1,375	3,3830	3,5009
1,500	3,4459	3,5641
1,625	3,4814	3,5995
1,750	3,5196	3,6381
1,875	3,5264	3,6449
2 M	3,5259	3,6439
2,125	3,4820	3,5984
2,250	3,4690	3,5848
2,375	3,4593	3,5749
2,500	3,4471	3,5626

Le palier des valeurs de K_3 commence un peu plus tard que d'habitude à la concentration 1,125 et les paramètres K_3 augmentent très légèrement jusqu'à la concentration 2 M, ce qui m'a conduite à prolonger la série jusqu'à $C =$

2,500 pour affirmer l'existence du palier par une légère décroissance de K_3 . Les paramètres K_3 de $C = 1,125$ à $C = 2,500$ fournissent un bel intervalle de constantes dans la moyenne pour $k' = 24,3$, est :

$$K_3 = 3,5558$$

La valeur de k' utilisée tout d'abord est trop faible j'ai alors fait les calculs avec

$$k' = 24,4$$

Les résultats contenus dans le tableau XV montrent que pour le même intervalle on obtient une bonne constante, dont la valeur moyenne est :

$$K_3 = 3,4385$$

Par extrapolation nous déduisons que la valeur de k' qui conduit à $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 24,3476$$

La charge d'eau d'une molécule de Br_2Ca en solution 0,5 M est alors :

$$n = \frac{24,3476 - 18,4}{24,3476} \times \frac{98,33}{18 \times 0,5} = 26,7$$

et l'hydrate



L'étude des solubilités de N_2O et C_2H_2 dans les solutions de Br_2Ca a conduit MANCHOT et ses collaborateurs (*loc. cit.*) à l'hydrate Br_2Ca , 19 H_2O en solution 1 M et 15,6 en solution 2 M. Si on admet qu'en première approximation le gain d'hydratation soit le même quand on passe des solutions 1 M à 0,5 M. ou des solutions 2 M à 1 M on trouve par cette méthode en solution 0,5 M l'hydrate Br_2Ca 22,4 H_2O qui n'est pas très éloigné du nôtre.

La charge d'eau du chlorure de calcium en solution 0,5 M a été fixée par MM. BOURJON et ROUYER à 27 molé-

cules d'eau cette différence s'accorde avec celles observées précédemment entre les hydratations des ions Cl et Br en solution 1 M.

SOLUTION 0,25 M

Cette solution de densité 1,04192 contient 991 g. 92 d'eau par litre.

Les résultats des expériences cryoscopiques ainsi que les poids de résorcine pour 100 g. d'eau sont indiqués dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Solution de Br₂Ca 0,25 M

Poids de résorcine		Δ sel pur 1,280	
Concentrations	pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
—	—	—	—
0,250.....	2,8357	0,509	0,509
0,375.....	4,3024	0,755	0,755
0,500.....	5,8020	0,990	0,990
0,625.....	7,3380	1,221	1,221
0,750.....	8,9096	1,446-1,446	1,446
0,875.....	10,520	1,667-1,661	1,664
1 M	12,169	1,880-1,878	1,879
1,125.....	13,859	2,090-2,087	2,0885
1,250.....	15,591	2,296-2,296	2,296
1,375.....	17,366	2,508-2,506	2,507
1,500.....	19,187	2,720-2,720	2,720
1,625.....	21,055	2,927-2,926	2,9265
1,750.....	22,973	3,138-3,138	3,138
1,875.....	24,941	3,351-3,351	3,351
2 M	26,9625	3,564-3,568	3,566
2,125.....	29,040	3,782-3,782	3,782
2,250.....	31,174	4,000-4,004	4,002
2,375.....	33,368	4,227-4,227	4,227
2,500.....	35,624	4,457-4,455	4,456
2,625.....	37,945	4,683-4,687	4,685
2,750.....	40,336	4,922-4,922	4,922
2,875.....	42,797	5,170-5,167	5,1685
3 M	45,332	5,410-5,412	5,411

Comme pour la solution 0,5 M j'ai choisi la valeur de k' à utiliser pour le calcul de K_3 en m'appuyant sur le fait que les abaissments obtenus par MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*) pour la solution Cl_2Ca 0,25 M sont voisins de ceux que j'ai mesurés pour Br_2Ca 0,25 M. La constante cryoscopique apparente de la solution de Cl_2Ca 0,25 M étant 21,38, j'ai essayé :

$$k' = 21,4$$

Les résultats sont consignés dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Solution de Br_2Ca 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,3$	K_3 pour $k' = 21,4$
0,250		1,1164
0,375		1,7819
0,500		2,2071
0,625		3,1417
0,750	3,0184	2,8784
0,875	3,1900	3,0517
1 M	3,3303	3,1919
1,125	3,3926	3,2569
1,250	3,4333	3,2993
1,375	3,5122	3,3779
1,500	3,5952	3,4592
1,625	3,5896	3,4554
1,750	3,6153	3,4809
1,875	3,6327	3,4983
2 M	3,6424	3,5081
2,125	3,6343	3,5005
2,250	3,6318	3,4984
2,375	3,6375	3,5035
2,500	3,6416	3,5073
2,625	3,6165	3,4828
2,750	3,6103	3,4763
2,875	3,6290	3,4938
3 M	3,5935	3,4590

On voit qu'il y a une longue suite de constantes qui commence à la concentration 1 M pour se terminer à la concentration 3 M. Comme pour la solution 0,5 M. on a été amené à prolonger la série des expériences plus loin qu'à l'ordinaire pour obtenir un rabattement dans les valeurs de K_3 . La moyenne obtenue pour le paramètre K_3 de $C = 1$ M à $C = 3$ M est correspondant à $k' = 21,4$ est :

$$K_3 = 3,4377$$

La constante k' utilisée est donc trop élevée, j'ai alors effectué les calculs avec

$$k' = 21,3$$

Les nouvelles valeurs de K_3 ainsi obtenues sont rapportées dans le tableau XVII; leur moyenne dans l'intervalle indiqué est :

$$K_3 = 3,5728$$

La constante k' qui entraîne pour K_3 la valeur moyenne de 3,500 est :

$$k = 21,3539$$

de laquelle nous déduisons l'hydratation de $Br_2 Ca$ en solution 0,25 M

$$n = \frac{21,3539 - 18,4}{21,3539} \times \frac{991,92}{18 \times 0,25} = 30,5$$

En solution 0,25 M l'hydrate est $Br_2 Ca \cdot 30,5 H_2O$ alors qu'à la concentration 0,5 M il est $Br_2 Ca \cdot 26,7 H_2O$, la charge d'eau comme on le constate toujours augmente avec la dilution.

Si on compare l'hydratation de $Br_2 Ca$ à celle de $Cl_2 Ca$ en solution 0,25, on voit qu'elles sont presque identiques 30,5 H_2O et 30,6 H_2O , mais que le bromure est cependant le moins chargé.

En rapprochant les hydratations des bromures d'ammonium, sodium, lithium, calcium que je viens d'étudier et du

bromure de potassium expérimenté en collaboration avec M. BOURION, de celles obtenues par la même méthode (15) des chlorures correspondants, on remarque que les hydratations des bromures sont constamment un peu plus faibles que celles des chlorures. En solution 1 M la différence moyenne est de 0,4 molécule d'eau par ion gramme, en solution 0,5 M elle est de 0,3 molécule d'eau.

TABLEAU XVIII

Cations	Hydratation des chlorures		Hydratation des bromures		Différences entre l'hydratation de Cl et Br	
	1 M	0,5 M	1 M	0,5 M	1 M	0,5 M
—	—	—	—	—	—	—
Am	6,2	7,5	5,8	7,4	0,4	0,1
K	8,6	10,2	8,1	9,6	0,5	0,6
Na	13,2	15,6	12,9	15,3	0,3	0,3
Li	15,0	17,8	14,3 [?]	17,3	0,7 [?]	0,5
	0,5 M	0,25 M	0,5 M	0,25 M		
Ca	27	30,6	26,7	30,5	0,3	0,1

Les hydratations des bromures alcalins croissent quand on passe de l'ammonium au lithium, ceci est d'accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes, en effet, que ce soit par des études de transport d'ions (16), de solubilité (17), de tension superficielle (18), d'adsorption (19), d'entropie (20), de dialyse (21), on retrouve toujours non pas les mêmes valeurs d'hydratation, mais la même série lorsqu'on range les alcalins par hydratation croissante.

(15) L'étude de ClAm, ClK, ClLi, Cl₂Ca a été faite par MM. BOURION et ROUYER et celle de ClNa par M. BOURION et M^{lle} O. HUN.

(16) BABOROVSKY, *loc. cit.*

(17) MANCHOT, *loc. cit.*

(18) SEITH, *loc. cit.*

(19) KOSAKEWITCH, *loc. cit.*

(20) ULICH, *Zeit. f. Elekt.*, **36**, 1930, p. 497.

(21) BRINTZINGER, *Zeit. f. anorg.*, **223**, 1935, p. 101.

CHAPITRE II

HYDRATATIONS GLOBALES

DES IODURES DE POTASSIUM ET D'AMMONIUM

En vue de comparer l'hydratation de l'iode à celles du brome et du chlore, j'ai étudié les solutions des iodures de potassium et d'ammonium. Malheureusement en solution 1 M aucun de ces sels n'a fourni de série de constantes pour le paramètre K_3 , leur hydratation n'a donc pu être fixée avec sécurité qu'en solution 0,5 M.

Iodure de potassium

SOLUTION 0,5 M

La densité de cette solution égale à 1,0606 entraîne un poids d'eau par litre de

$$1.060,6 - \frac{166}{2} = 977 \text{ g. 6}$$

Les poids de résorcine dissous dans 100 g. figurent dans le tableau XIX ainsi que les résultats des expériences cryoscopiques.

TABLEAU XIX

Solution Iodure de potassium 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1°731	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8773	0,485	0,485
0,375.....	4,3655	0,715	0,715
0,500.....	5,8871	0,934	0,934
0,625.....	7,4457	1,153	1,153
0,750.....	9,0402	1,362-1,366	1,364
0,875.....	10,675	1,571-1,571	1,571
1 M	12,347	1,772-1,776	1,774
1,125.....	14,062	1,974-1,980	1,977
1,250.....	15,820	2,177-2,180	2,1785
1,375.....	17,620	2,380-2,380	2,380
1,500.....	19,468	2,586-2,580	2,583
1,625.....	21,3635	2,786-2,785	2,7855
1,750.....	23,309	2,983-2,978	2,9805
1,875.....	25,306	3,186-3,180	3,183
2 M	27,3575	3,387-3,389	3,388
2,125.....	29,466	3,591-3,590	3,5905
2,250.....	31,631	3,806-3,804	3,805
2,375.....	33,857	4,015-4,015	4,015
2,500.....	36,146	4,229-4,233	4,231

L'examen de ce tableau montre que les abaisséments cryoscopiques de la résorcine dans l'iodure de potassium 0,5 M sont voisins de ceux qu'elle offre dans les solutions de Br K 0,5 M, ce qui me conduit à essayer le calcul de K_3 en prenant

$$k' = 19,9$$

nombre proche de 20,18 utilisé pour Br K. Les valeurs obtenues pour le paramètre K_3 sont rapportées dans le tableau XX.

TABLEAU XX

Solution I K 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 19,9$	K_3 pour $k' = 20,0$
0,250		1,2109
0,375		1,7434
0,500		2,0770
0,625		2,4767
0,750	2,8712	2,7317
0,875	3,0672	2,9260
1 M	3,2104	3,0692
1,125	3,3511	3,2077
1,250	3,4590	3,3146
1,375	3,5561	3,4104
1,500	3,6480	3,5003
1,625	3,7105	3,5618
1,750	3,6730	3,5272
1,875	3,6921	3,5464
2 M	3,7084	3,5622
2,125	3,6770	3,5305
2,250	3,7177	3,5726
2,375	3,6960	3,5504
2,500	3,6893	3,5440

Il y a une constante acceptable pour K_3 dans l'intervalle

de concentrations en résorcine qui s'étend de $C = 1,125$ à $C = 2,500$ et sa valeur moyenne dans cette région est :

$$K_3 = 3,6315$$

nombre sensiblement plus élevé que 3,500; pour tendre vers cette dernière valeur, j'ai effectué les calculs avec :

$$k' = 20,0$$

La moyenne obtenue est alors :

$$K_3 = 3,4857$$

Par extrapolation à partir des valeurs de K_3 correspondant à $k' = 19,9$ et $k' = 20,0$ on obtient la constante cryoscopique apparente réalisant $K_3 = 3,500$ elle est :

$$k' = 19,9902$$

et permet par application de la relation habituelle de fixer l'hydratation d'une molécule de IK en solution 0,5 M.

$$n = \frac{19,9902 - 18,4}{19,9902} \times \frac{977,6}{18 \times 0,5} = 8,6$$

L'hydrate IK $8,6 H_2O$ est moins chargé que celui que j'ai obtenu en collaboration avec M. BOURION à la même concentration pour BrK, BrK $9,6 H_2O$; lui-même inférieur à Cl K $10,2 H_2O$ déterminé par MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*).

SOLUTION 1 M

Les poids de résorcine contenus dans 100 gr. d'eau sont rapportés dans le tableau XXI; ils ont été obtenus à partir du poids d'eau contenu dans 1 litre de solution, qui est de :

$$1.120,6 - 166 = 954 \text{ g. } 6$$

la densité de la solution étant de 1,1206.

TABLEAU XXI

Solution I K 1 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 3,528	
		Δ observés	Δ moyens
—	—	—	—
0,250.....	2,9466	0,534	0,534
0,375.....	4,4707	0,785	0,785
0,500.....	6,0289	1,026	1,026
0,625.....	7,6250	1,260	1,260
0,750.....	9,2580	1,489-1,485	1,487
0,875.....	10,932	1,710-1,711	1,7105
1 M	12,645	1,931-1,932	1,9315
1,125.....	14,401	2,159-2,155	2,157
1,250.....	16,201	2,377-2,380	2,3785
1,375.....	18,045	2,597-2,598	2,5975
1,500.....	19,937	2,816-2,820	2,818
1,625.....	21,878	3,038-3,042	3,040
1,750.....	23,871	3,261-3,261	3,261
1,875.....	25,916	3,480-3,484	3,482
2 M	28,017	3,713-3,709	3,711

Pour cette solution, comme pour celle de concentration 0,5 M, je me suis laissé guider, pour choisir la constante nécessaire au calcul des paramètres K_3 , par celle obtenue pour la solution $\text{BrK } 1 \text{ M}$ et j'ai essayé

$$k' = 21,3$$

TABLEAU XXII

Solution I K I M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,3$
0,750	2,7191
0,875	2,8801
1 M	3,0282
1,125	3,2173
1,250	3,3445
1,375	3,4287
1,500	3,5088
1,625	3,5812
1,750	3,6181
1,875	3,6326
2 M	3,6862

Les valeurs de K_3 croissent continûment quand la concentration en résorcine augmente, la détermination par voie directe de l'hydratation de l'iodure de potassium en solution 1 M n'est pas possible par cette méthode.

En m'appuyant sur une remarque faite en collaboration avec M. BOURION et déjà signalée à propos du bromure de lithium, je peux cependant obtenir une valeur approchée de la constante cryoscopique apparente en solution 1 M à partir de celle qui a été trouvée en solution 0,5 M (la différence $k'_{1M} - k$ étant inférieure au double de la différence $k'_{0,5M} - k$ d'une quantité à peu près constante et dont la moyenne est de 0,25 pour les sels étudiés antérieurement nous fournissant directement k'_{1M} et $k'_{0,5M}$).

La constante cryoscopique apparente pour KI 1 M, est donc environ égale à

$$k'_{1M} = 18,4 + 2 (19,900 - 18,4) - 0,25 = 21,327$$

L'hydratation obtenue dans ces conditions est :

$$n = \frac{21,327 - 18,4}{21,327} \times \frac{954,6}{18} = 7,3$$

Cette valeur est inférieure à celle de BrK en solution 1 M déterminée en collaboration de M. BOURION: BrK 8,1 H₂O et elle s'accorde très bien avec le nombre trouvé par BABOROVSKY à l'aide de la méthode de transport et qui est de 7 molécules d'eau.

Iodure d'ammonium

SOLUTION 0,5 M

L'iodure de potassium étudié précédemment et l'iodure de sodium expérimenté en collaboration avec M. BOURION, n'ayant pas fourni de constantes pour le paramètre K_3 en solution 1 M, je me suis bornée pour l'iodure d'ammonium à étudier la solution 0,5 M.

Cette liqueur de densité 1,0913 contient par litre un poids d'eau de :

$$1,091,3 - \frac{145}{2} = 946 \text{ g. } 3$$

Le tableau XXIII contient les poids de résorcine pour 100 g. d'eau ainsi que les résultats des expériences cryoscopiques.

TABLEAU.

TABLEAU XXIII
Solution I Am 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,765	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8903	0,465	0,465
0,375.....	4,3852	0,688	0,688
0,500.....	5,9137	0,904	0,904
0,625.....	7,4793	1,116	1,116
0,750.....	9,0812	1,327-1,329	1,328
0,875.....	10,723	1,532-1,532	1,532
1 M	12,403	1,731-1,729	1,730
1,125.....	14,126	1,924-1,924	1,924
1,250.....	15,891	2,125-2,125	2,125
1,375.....	17,700	2,329-2,329	2,329
1,500.....	19,556	2,524-2,530	2,527
1,625.....	21,460	2,724-2,724	2,724
1,750.....	23,415	2,921-2,921	2,921
1,875.....	25,421	3,125-3,123	3,124
2 M	27,481	3,323-3,327	3,325
2,125.....	29,599	3,525-3,525	3,525
2,250.....	31,774	3,727-3,733	3,730
2,375.....	34,010	3,941-3,943	3,942
2,500.....	36,309	4,150-4,154	4,152

Les abaisséments de la résorcine dans ce milieu sont un peu inférieurs à ceux qu'elle présente dans la solution Br Am 0,5 M, ce qui m'a incitée à choisir pour k' la valeur

$$k' = 19,4$$

alors que 19,75 convient pour Br Am 0,5 M.

Les calculs ont fourni les valeurs de K_3 consignées dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV
Solution I Am 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 19,4$	K_3 pour $k' = 19,55$
0,250		0,8321
0,375		1,3430
0,500		1,7634
0,625		2,1319
0,750		2,5129
0,875		2,7456
1 M	3,0916	2,8866
1,125	3,1734	2,9688
1,250	3,3466	3,1351
1,375	3,5340	3,3145
1,500	3,6180	3,3963
1,625	3,6690	3,4460
1,750	3,6952	3,4726
1,875	3,7577	3,5324
2 M	3,7735	3,5476
2,125	3,7724	3,5281
2,250	3,7495	3,5254
2,375	3,7736	3,5479
2,500	3,7521	3,5271

D'après ces nombres il existe une constante acceptable dans le domaine qui s'étend de $C = 1,375$ à $C = 2,500$, et la moyenne de cette série est :

$$K_3 = 3,7095$$

valeur notablement supérieure à 3,500, j'ai dû pour ramener K_3 vers le nombre cherché faire les calculs avec :

$$k' = 19,55$$

On voit dans le tableau XXIV que cette fois dans le domaine considéré la moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,4838$$

La constante cryoscopique k' correspondant à $K_3 = 3,500$ s'obtient par extrapolation, elle est :

$$k' = 19,539$$

La charge d'eau de l'iodure d'ammonium en solution 0,5 M est donnée par la relation :

$$n = \frac{19,539 - 18,4}{19,539} \times \frac{973,2}{18 \times 0,5} = 6,30$$

L'hydrate est $I Am 6,3 H_2O$ sa charge est plus faible que celle du bromure à la même concentration, qui est de $7,4 H_2O$.

SOLUTION 1 M

A titre de simple indication, je calculerai l'hydratation de $I Am$ en solution 1 M en me basant sur la constante k' correspondant à la solution 0,5 M. Comme on l'a vu précédemment k'_{1M} peut être calculé en première approximation par la relation :

$$\begin{aligned} k'_{1M} &= 18,4 + 2 (k'_{0,5M} - 18,4) - 0,25 \\ &= 18,4 + 2 (19,539 - 18,4) - 0,25 \\ &= 20,428 \end{aligned}$$

La densité de la solution I Am 0,5 M mesurée à 15° est de 1,0913, elle permet de calculer le poids d'eau contenu dans un litre, soit:

$$1091,3 - 145 = 946 \text{ g. 3}$$

La quantité d'eau fixée par une molécule d'I Am en solution 1 M, est donnée par la relation

$$n = \frac{20,428 - 18,4}{20,428} \times \frac{946,3}{18} = 5,2$$

L'hydrate I Am 5,2 H₂O est un peu moins chargé que le bromure à la même concentration qui porte 5,8 H₂O.

Il m'a paru intéressant de rapprocher les hydratations des bromures d'ammonium, potassium, sodium, de celles des iodures correspondants.

TABLEAU XXV

Cations	Solutions 1 M			Solutions 0,5 M		
	Bromures	Iodures	Diff.	Bromures	Iodures	Diff.
Am	5,8	5,2?	0,6?	7,4	6,3	1,1
K	8,1*	7,3?	0,8?	9,6*	8,6	1,0
Na	12,9	12,1?*	0,8?	15,3	14,5*	0,8

Les bromures sont manifestement plus hydratés que les iodures et malgré l'incertitude qui plane sur les déterminations des hydratations de ces derniers en solution 1 M, la différence entre les charges d'eau du bromure et de l'iodure correspondant est pratiquement la même (0,7) pour les trois alcalins. En solution 0,5 M l'écart est en moyenne de 1 molécule d'eau. J'ai montré précédemment que l'hydratation des chlorures dépasse, de 0,4 en solution 1 M et de 0,3 en solution 0,5 M, celle des bromures correspondants.

D'autre part on peut comparer les hydratations des sels d'ammonium, de potassium, de sodium entre elles.

* Déterminés en collaboration avec M. BOURION.

TABLEAU XXVI

Anions	Solutions 1 M			Diff. en solutions 1 M	
	Am	K	Na	K et Am	Na et K
Cl	6,2**	8,6**	13,2*	2,4	4,6
Br	5,8	8,1*	12,9	2,3	4,8
I	5,2?	7,3?	12,1?*	2,1	4,8

Anions	Solutions 0,5 M			Diff. en solutions 0,5 M	
	Am	K	Na	K et Am	Na et K
Cl	7,5**	10,2**	15,6*	2,7	5,4
Br	7,4	9,6*	15,3	2,2	5,7
I	6,3	8,6	14,5*	2,3	5,9

La constance avec laquelle les différences entre les hydratations des sels correspondants de deux cations se maintiennent, est très satisfaisante. On voit que les hydratations des halogénures de sodium dépassent en moyenne celles des halogénures de potassium de 4 mol. 7 en solution 1 M et de 5,7 mol. en solution 0,5 M; les hydratations des sels considérés de potassium dépassent elles-mêmes celles des sels correspondants d'ammonium de 2,2 mol. en solution 1 M et de 2,4 mol. en solution 0,5 M.

L'hydratation croît quand on passe de l'iode au chlore et de l'ammonium au sodium; pour les halogènes, comme pour les alcalins, la charge d'eau augmente quand le poids atomique diminue.

** Déterminés par MM. BOURION et ROUYER.

CHAPITRE III

HYDRATATIONS GLOBALES

DES NITRATES D'AMMONIUM ET DE LITHIUM

J'ai tenté de poursuivre l'étude de l'hydratation des nitrates commencée avec M. BOURION par le nitrate de sodium. Les résultats expérimentaux obtenus pour les nitrates d'ammonium et de lithium, ne m'ont pas permis une détermination directe de l'hydratation de ces sels en solution 1 M mais seulement à la concentration 0,5 M. J'ai en outre cherché à fixer, mais en vain, l'hydratation de l'acide nitrique, en solution 0,5 M.

Nitrate d'ammonium

La solution de nitrate d'ammoniaque 1 M a été obtenue par dosage de NH_3 par la méthode de SCHLÆSING et la solution 0,5 M par dilution de la première.

SOLUTION 0,5 M

Le poids d'eau contenu dans un litre de solution tiré de la densité 1,01685 est :

$$1016,85 - \frac{80}{2} = 976 \text{ g. } 85$$

Les abaisséments de la résorcine dans ce milieu et les poids de ce polyphénol dissous dans 100 g. d'eau sont rapportés dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII
Solution NO_3NH_4 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,633	
		Δ observés	Δ moyens
0.250.....	2,8795	0,466	0,466
0.375.....	4,3688	0,671	0,671
0.500.....	5,8916	0,876	0,876
0.625.....	7,4513	1,073	1,073
0.750.....	9,0472	1,275-1,273	1,274
0.875.....	10,683	1,473-1,478	1,4755
1 M	12,356	1,662-1,670	1,666
1.125.....	14,073	1,854-1,854	1,854
1.250.....	15,832	2,050-2,041	2,0455
1.375.....	17,634	2,233-2,237	2,235
1.500.....	19,483	2,421-2,422	2,4215
1.625.....	21,380	2,610-2,611	2,6105
1.750.....	23,327	2,808-2,803	2,8055
1.875.....	25,326	2,999-2,999	2,999
2 M	27,379	3,198-3,194	3,196
2.125.....	29,489	3,389-3,391	3,390
2.250.....	31,655	3,583-3,581	3,582
2.375.....	33,883	3,787-3,788	3,7875
2.500.....	36,173	4,000-3,994	3,997
2.625.....	38,530	4,206-4,204	4,205
2.750.....	40,959	4,417-4,415	4,416
2.875.....	43,457	4,633-4,638	4,6355
3 M	46,032	4,860-4,859	4,8595
3.125.....	48,685	5,098-5,096	5,097

Il est facile de constater que les abaisséments mesurés pour la résorcine dans cette solution, sont peu éloignés de ceux que ce diphénol présente dans l'eau. Ceci m'a amenée à essayer pour le calcul des paramètres K_3 la constante k'

$$k' = 18.8$$

Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Solution NO_3NH_4 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 18,8$	K_3 pour $k' = 18,88$
0,250	1,8350	1,6729
0,375	1,6942	1,5984
0,500	2,0058	1,9107
0,625	2,2118	2,1174
0,750	2,5992	2,4440
0,875	2,8827	2,7714
1 M	3,0240	2,9118
1,125	3,1216	3,0093
1,250	3,2623	3,1475
1,375	3,3603	3,2439
1,500	3,4021	3,2860
1,625	3,4541	3,3371
1,750	3,5443	3,4249
1,875	3,5904	3,4703
2 M	3,6414	3,5196
2,125	3,6368	3,5153
2,250	3,5935	3,4732
2,375	3,6302	3,5088
2,500	3,6665	3,5435
2,625	3,6594	3,5362
2,750	3,6409	3,5180
2,875	3,6544	3,5265
3,000	3,6533	3,5292
3,125	3,7044	3,5781

On remarque qu'il existe une constante K_3 , mais que la série commence très tard: à la concentration 1,625 en résorcine. Pour posséder un intervalle de constantes suffisant j'ai été conduite à prolonger la suite des expériences jusqu'à la concentration 3,125. Dans le domaine qui s'étend de $C = 1,625$ à $C = 3,125$ la moyenne obtenue pour K_3 et correspondant à $k' = 18,8$ est:

$$K_3 = 3,6195$$

La constante cryoscopique employée est trop faible, j'ai utilisé pour la deuxième série de calculs la valeur

$$k' = 18,88$$

la moyenne de K_3 qui en résulte est:

$$K_3 = 3,4985$$

par extrapolation nous en tirons la constante k' qui réalise $K_3 = 3,500$; elle est:

$$k' = 18,8691$$

L'hydratation correspondante est donnée par la relation

$$\frac{18,8691 - 18,4}{18,8691} \times \frac{976,85}{18 \times 0,5} = 2,7 \text{ H}_2\text{O}$$

En solution 0,5 M le nitrate d'ammonium porte 2,7 molécules d'eau, c'est parmi les électrolytes que j'ai étudiés le moins chargé d'eau. En particulier si je compare l'hydratation du nitrate à celles des autres sels d'ammonium, je constate qu'elle est notoirement plus faible puisqu'en solution 0,5 M, le bromure porte 7,4 molécules d'eau, l'iodure 6,3, et que MM. BOURION et ROUYER, ont trouvé 7,5 mol. pour le chlorure.

SOLUTION 1 M

Les abaisséments de la résorcine pour cette série que j'ai été amenée à prolonger jusqu'à la concentration 3 M, sont

consignés dans le tableau XXIX; ainsi que les poids de résorcine pour 100 g. d'eau. Ces poids ont été obtenus à partir de la teneur en eau du milieu; la densité de la solution étant 1,03307, le poids d'eau contenu dans un litre est

$$1033 \text{ g. } 07 - 80 \text{ g.} = 953 \text{ g. } 07$$

TABLEAU XXIX

Solution NO_3NH_4 1 M

Δ sel pur 3,159

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
—	—	—	—
0.250.....	2,9507	0,466	0,466
0.375.....	4,4777	0,685	0,685
0.500.....	6,0385	0,897	0,897
0.625.....	7,6372	1,106	1,106
0.750.....	9,2728	1,314-1,311	1,3125
0.875.....	10,949	1,506-1,505	1,5055
1 M	12,665	1,705-1,705	1,705
1.125.....	14,423	1,903-1,899	1,901
1.250.....	16,227	2,098-2,102	2,100
1.375.....	18,074	2,300-2,304	2,302
1.500.....	19,968	2,495-2,495	2,495
1.625.....	21,913	2,694-2,694	2,694
1.750.....	23,909	2,894-2,894	2,894
1.875.....	25,9575	3,093-3,092	3,0925
2 M	28,061	3,292-3,292	3,292
2.125.....	30,224	3,497-3,495	3,496
2.250.....	32,445	3,695-3,701	3,698
2.375.....	34,729	3,906-3,907	3,9065
2.500.....	37,076	4,136-4,148	4,142
2.625.....	39,491	4,349-4,350	4,3495
2.750.....	41,981	4,588-4,586	4,587
2.875.....	44,541	4,817-4,819	4,818
3 M	47,180	5,063-5,062	5,0625

Les abaisséments de la résorcine dans le nitrate d'ammonium sont à peine plus forts que dans l'eau, et dans tous les cas plus voisins de ces derniers que de ceux que MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*) ont mesurés dans le chlorure d'ammonium. Il est donc normal d'essayer la constante cryoscopique apparente:

$$k' = 19$$

Les valeurs de K_3 ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau XXX.

TABLEAU XXX

Solution NO_3NH_4 1 M			
Concentrations	K_3 pour $k' = 19$	Concentrations	K_3 pour $k' = 19$
—	—	—	—
0,250	0,96569	1,750	3,4272
0,375	1,3990	1,875	3,4628
0,500	1,7611	2 M	3,4820
0,625	2,1024	2,125	3,5104
0,750	2,4160	2,250	3,4980
0,875	2,5105	2,375	3,5071
1 M	2,7156	2,500	3,6783
1,125	2,8615	2,625	3,6174
1,250	3,0330	2,750	3,7229
1,375	3,2051	2,875	3,7516
1,500	3,2586	3 M	3,8267
1,625	3,3512		

Il n'y a pas à proprement parler de domaine de constantes pour K_3 , il faudrait probablement prolonger encore la série pour atteindre un plateau. D'une part l'augmentation des abaisséments cryoscopiques, d'autre part le fait d'étudier un domaine non exploré dans l'eau, et pour lequel

l'hypothèse d'une similitude de comportement de la résorcine ne s'impose pas, m'ont fait renoncer à ce procédé.

Pour avoir une indication sur la charge d'eau du nitrate d'ammonium en solution 1 M, j'ai cherché comme précédemment à rattacher k'_{1M} à la valeur trouvée pour ce paramètre en solution 0,5 M.

La valeur approximative déduite pour k' par ce procédé est :

$$\begin{aligned} k'_{1M} &= 18,4 + 2 (18,869 - 18,4) - 0,25 \\ &= 19,09 \end{aligned}$$

La charge d'eau qui en résulte est de :

$$\frac{19,09 - 18,4}{19,09} \times \frac{963,07}{18} = 1,9 \text{ H}_2\text{O}$$

Cette hydratation est voisine de celle que MANCHOT et ses collaborateurs ont tirée de leurs expériences sur les solubilités (*loc. cit.*) qui est de 1,2 molécule d'eau.

Nitrate de Lithium

La solution 1 M a été obtenue en dosant le lithium par formation du sulfate, la solution 0,5 M par dilution de la première.

SOLUTION 0,5 M

Les abaissements cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu, ainsi que les poids de ce diphénol dans 100 g. d'eau, sont contenus dans le tableau XXXI.

La densité 1,01999 de la solution indique que le poids d'eau contenu dans un litre est :

$$1019,99 - \frac{69}{2} = 985 \text{ g. } 49$$

TABLEAU XXXI

Solution NO₃Li 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,811	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8542	0,498	0,498
0,375.....	4,3304	0,736	0,736
0,500.....	5,8399	0,967	0,967
0,625.....	7,3858	1,187	1,187
0,750.....	8,9676	1,407-1,404	1,4055
0,875.....	10,589	1,617-1,617	1,617
1 M	12,248	1,831-1,833	1,832
1,125.....	13,943	2,037-2,043	2,040
1,250.....	15,693	2,250-2,250	2,250
1,375.....	17,479	2,457-2,458	2,4575
1,500.....	19,312	2,665-2,663	2,664
1,625.....	21,192	2,874-2,874	2,874
1,750.....	23,122	3,081-3,081	3,081
1,875.....	25,103	3,287-3,285	3,286
2 M	27,138	3,496-3,490	3,493
2,125.....	29,229	3,708-3,706	3,707
2,250.....	31,377	3,920-3,925	3,9225
2,375.....	33,585	4,139-4,140	4,1395
2,500.....	35,856	4,360-4,363	4,3615
2,625.....	38,192	4,592-4,594	4,593
2,750.....	40,599	4,833-4,833	4,833
2,875.....	43,076	5,078-5,070	5,074
3 M	45,628	5,321-5,315	5,318

Les abaisséments observés sont voisins de ceux trouvés pour le nitrate de sodium et un peu plus forts qu'eux ; ceci m'a incitée à choisir pour le calcul de K_3 une valeur de k' peu éloignée de 20,475 qui correspond à la solution NO_3Na 0,5 M, soit :

$$k' = 20,7$$

Les résultats de ce calcul font l'objet du tableau XXXII.

TABLEAU XXXII

Solution nitrate de lithium 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,7$	K_3 pour $k' = 20,82$
0,250		1,1004
0,375		1,6747
0,500		2,1409
0,625		2,3979
0,750	2,8320	2,6741
0,875	2,9968	3,8393
1 M	3,2344	3,0705
1,125	3,3518	3,1870
1,250	3,4867	3,3195
1,375	3,5759	3,4075
1,500	3,6330	3,4641
1,625	3,7084	3,5375
1,750	3,7269	3,5570
1,875	3,7067	3,5385
2 M	3,6834	3,5168
2,125	3,6946	3,5275
2,250	3,6910	3,5243
2,375	3,6721	3,5059
2,500	3,6606	3,4945
2,625	3,6828	3,5153
2,750	3,7236	3,5539
2,875	3,7371	3,5662
3 M	3,7344	3,5630

Il y a pour K_3 une constante satisfaisante dans l'intervalle de concentration en résorcine s'étendant de $C = 1$ M à $C = 3$ M. La valeur moyenne du paramètre K_3 dans le domaine indiqué est pour $k' = 20,7$.

$$K_3 = 3,6745$$

La première valeur que j'ai utilisée pour k' est trop faible, j'ai alors essayé

$$k' = 20,80$$

qui me conduit pour la même série de constantes à la moyenne:

$$K_3 = 3,5061$$

Avec ces données on détermine la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$, elle est:

$$k' = 20,8635$$

L'hydratation correspondante obtenue par la relation habituelle est:

$$n = \frac{28,8635 - 18,4}{28,8635} \times \frac{985,49}{18 \times 0,5} = 12,9 \text{ H}_2\text{O}$$

On constate pour les sels de lithium comme pour ceux de sodium et d'ammonium, que le nitrate est le moins chargé d'eau. L'hydrate du chlorure de lithium déterminé par MM. BOURION et ROUYER en solution 0,5 M est $\text{Cl Li } 17,8 \text{ H}_2\text{O}$ et à la même concentration j'ai trouvé pour le bromure $\text{Br Li } 17,3 \text{ H}_2\text{O}$.

SOLUTION 1 M

Alors que pour les autres nitrates j'ai prolongé les séries au moins jusqu'à la concentration 3 M, j'ai dû m'arrêter pour le nitrate de lithium à 2,250 M. L'abaissement cryoscopique du sel pur ainsi que ceux de la résorcine dans ce milieu sont assez importants; il en résulte que la tempéra-

ture de congélation du mélange ternaire pour la concentration 2,250, est inférieure à $-8^{\circ}2$ et la technique ne me permet pas d'opérer avec sécurité pour des températures plus basses.

La densité à 15° de cette solution est de 1,0397 le poids d'eau contenu dans un litre de

$$1.039,7 - 69 = 970 \text{ g. } 7$$

Les abaisséments de la résorcine dans ce milieu ainsi que les poids de ce corps dissous à 15° dans 100 g. d'eau sont contenus dans le tableau XXXIII.

TABLEAU XXXIII

Solution NO_3Li 1 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 3,822	
		Δ observés	Δ moyens
—	—	—	—
0,250.....	2,8977	0,562	0,562
0,375.....	4,3964	0,837	0,837
0,500.....	5,9289	1,092	1,092
0,625.....	7,4984	1,336	1,336
0,750.....	9,1044	1,584-1,584	1,584
0,875.....	10,7505	1,822-1,826	1,824
1 M	12,435	2,061-2,058	2,0595
1,125.....	14,162	2,303-2,303	2,303
1,250.....	15,932	2,541-2,541	2,541
1,375.....	17,746	2,775-2,777	2,776
1,500.....	19,606	3,008-3,002	3,005
1,625.....	21,515	3,244-3,243	3,2435
1,750.....	23,475	3,485-3,484	3,4845
1,875.....	25,436	3,735-3,326	3,7305
2 M	27,552	3,983-3,981	3,982
2,125.....	29,675	4,210-4,210	4,210
2,250.....	31,855	4,463- ?	4,463

Pour tenter le calcul des constantes K_3 j'ai utilisé, pour la même raison qu'en solution 0,5 M, une valeur légèrement supérieure à 22,22 qui convient pour NO_3Na 1 M, soit :

$$k' = 23$$

TABLEAU XXXIV
Solution NO_3Li 1 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 23$	Concentrations	K_3 pour $k' = 23$
1 M	3,1351	1,750	3,8053
1,125	3,3733	1,875	3,9018
1,250	3,5017	2 M	4,0078
1,375	3,6165	2,125	3,8992
1,500	3,6325	2,250	3,9543
1,625	3,7223		

Il y a vraisemblablement une constante K_3 mais la série ne commence que vers la concentration 1,375 et il faudrait, pour avoir un intervalle de constantes assez étendu, pouvoir prolonger le domaine expérimenté, ce qui est impossible pour les raisons que j'ai données plus haut.

A titre d'indication, j'ai calculé la valeur approximative de k'_{1M} à partir de la constante cryoscopique apparente correspondant à la solution 0,5 M.

$$\begin{aligned} k'_{1M} &= 18,4 + 2 (20,8635 - 18,4) - 0,25 \\ &= 23,08 \end{aligned}$$

La charge d'eau déduite de k'_{1M} ainsi calculée est :

$$\begin{aligned} n &= \frac{23,08 - 18,4}{23,08} \times \frac{970,7}{18} \\ &= 10,9 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Cette hydratation est inférieure à celle que MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*) ont trouvée pour le chlorure: $\text{Cl Li } 15 \text{ H}_2\text{O}$ et à celle que j'ai déterminée pour le bromure par voie indirecte et qui est de $\text{Br Li } 14,3 \text{ H}_2\text{O}$.

Acide nitrique

La solution a été dosée par une solution titrée de soude fraîchement préparée.

La densité de la solution est 1,0173 et le poids d'eau contenu dans 1 litre est:

$$1.017,3 - \frac{63}{2} = 985 \text{ g. } 8$$

Les poids de résorcine dissous dans 100 g. d'eau et les abaisséments qu'elle présente dans ce milieu, figurent dans le tableau XXXV.

TABLEAU XXXV

Solution d'acide nitrique 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,819	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8533	0,481	0,481
0,375.....	4,3291	0,705	0,705
0,500.....	5,8381	0,925	0,925
0,625.....	7,3837	1,143	1,143
0,750.....	8,9650	1,356-1,354	1,355
0,875.....	10,586	1,565-1,565	1,565
1 M	12,245	1,772-1,774	1,773
1,125.....	13,945	1,978-1,978	1,978
1,250.....	15,688	2,180-2,180	2,180
1,375.....	17,474	2,386-2,382	2,384
1,500.....	19,306	2,589-2,589	2,589
1,625.....	21,185	2,793-2,793	2,793
1,750.....	23,115	2,998-2,994	2,996
1,875.....	25,096	3,202-3,198	3,200
2 M	27,130	3,409-3,411	3,410
2,125.....	29,221	3,624-3,618	3,621
2,250.....	31,368	3,841-3,835	3,838
2,375.....	33,575	4,053-4,055	4,054
2,500.....	35,845	4,276-4,278	4,277
2,625.....	38,180	4,511-4,506	4,5085
2,750.....	40,587	4,745-4,743	4,744
2,875.....	43,063	4,990-4,990	4,990
3 M	45,614	5,228-5,229	5,2285

Les résultats des expériences cryoscopiques sont très voisins de ceux qui ont été obtenus pour le nitrate de sodium 0,5 M et un peu plus faibles, ce qui me porte à essayer pour k' la valeur 20 proche de 20,47 qui convient pour NO_3Na 0,5 M.

TABLEAU XXXVI
Solution d'acide nitrique 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20$	Concentrations	K_3 pour $k' = 20$
0,750	2,7788	2 M	4,0120
0,875	3,0509	2,125	4,0413
1 M	3,2907	2,250	4,0927
1,125	3,4658	2,375	4,1017
1,250	3,5809	2,500	4,1328
1,375	3,7080	2,625	4,1923
1,500	3,8227	2,750	4,2389
1,625	3,8992	2,875	4,3215
1,750	3,9361	3 M	4,3109
1,875	3,9585		

Le paramètre K_3 monte continuellement de $C = 0,750$ à $C = 3$ M, il est impossible de déterminer l'hydratation de NO_3H par la méthode habituelle.

La similitude que j'ai constatée entre les abaissements de la résorcine dans les solutions de NO_3Na et NO_3H semblerait prouver que les hydratations globales de ces électrolytes sont voisines, ceci serait du reste aussi en accord avec le fait que les charges d'eau déterminées directement pour HCl et NaCl sont voisines :



Les hydratations des nitrates précédents et celle du nitrate de sodium, que j'ai étudiée en collaboration avec

M. BOURION, sont toujours inférieures à celles des autres sels des cations correspondants (tableau XXXVII). La charge d'eau de l'ion nitrique doit donc forcément être faible si tant est qu'elle n'est pas nulle comme certains auteurs l'admettent.

TABLEAU XXXVII

Cations	Hydratations en solution 0,5 M			
	Chlorures	Bromures	Iodures	Nitrates
Am	7,5**	7,4	6,3	2,7
Na	15,6*	15,3	14,5*	11,1*
Li	17,8**	17,3		12,9

L'étude du nitrate de potassium n'a pu être entreprise à cause de la faible solubilité de ce sel aux températures voisines de 0°. La dernière colonne du tableau permet de comparer les hydratations des nitrates d'ammonium, sodium, lithium; celles-ci croissent quand on passe de l'ammonium au lithium comme je l'ai déjà constaté à propos des halogénures alcalins.

* En collaboration avec M. BOURION.

** Déterminés par MM. BOURION et ROUYER.

CHAPITRE IV

HYDRATATIONS GLOBALES DES CHLORURES DE MANGANÈSE, COBALT, NICKEL ET CADMIUM

L'objet de ce chapitre est l'étude de l'hydratation des chlorures des cations bivalents Mn^{++} Co^{++} Ni^{++} Cd^{++} . Ces sels ont été expérimentés en solution 0,5 M et 0,25 M. Pour toutes ces liqueurs les résultats obtenus conduisent à l'établissement d'une bonne constante K_3 , ce qui m'a permis de fixer l'hydratation de ces électrolytes pour les deux dilutions indiquées.

Chlorure de manganèse

SOLUTION 0,5 M

La densité à 15° de cette solution est de 1.05215 et indique qu'à cette température 1 l. du mélange contient :

$$1.052,15 - \frac{125,9}{2} = 989 \text{ g. 2 d'eau}$$

Les abaisséments cryoscopiques dans ce milieu, de la résorcine ainsi que les poids de ce corps contenus dans 100 g. d'eau font l'objet du tableau XXXVIII.

TABLEAU XXXVIII

Solution de Cl_2Mn 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 2,679	
		Δ observés	Δ moyens
—	—	—	—
0,250.....	2,8435	0,604	0,604
0,375.....	4,3143	0,885	0,885
0,500.....	5,8181	1,164	1,164
0,625.....	7,3583	1,428	1,428
0,750.....	8,93425	1,678-1,678	1,678
0,875.....	10,550	1,925-1,926	1,9265
1 M	12,203	2,179-2,173	2,176
1,125.....	13,897	2,417-2,419	2,418
1,250.....	15,634	2,659-2,660	2,6595
1,375.....	17,414	2,904-2,902	2,903
1,500.....	19,240	3,150-3,145	3,1475
1,625.....	21,113	3,391-3,393	3,392
1,750.....	23,036	3,633-3,634	3,6335
1,875.....	25,010	3,872-3,874	3,873
2 M	27,037	4,120-4,120	4,120

Pour trouver une valeur approchée de k' , je remarque que les données cryoscopiques sont très voisines de celles que fournit la résorcine dans le chlorure de Ni déjà expérimenté, et j'essaye :

$$k' = 24,7$$

TABLEAU XXXIX

Solution de Cl_2Mn 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 24,7$	K_3 pour $k' = 24,6$
0,250		1,9684
0,375		2,2842
0,500		2,8305
0,625		3,0444
0,750	2,9210	3,0433
0,875	3,0432	3,1620
1 M	3,2080	3,3280
1,125	3,2664	3,3842
1,250	3,3220	3,4385
1,375	3,3914	3,5085
1,500	3,4537	3,5708
1,625	3,4965	3,6138
1,750	3,4939	3,6101
1,875	3,4591	3,5736
2 M	3,4591	3,5732

Il y a une bonne constance pour le paramètre K_3 de $C = 1$ M à $C = 2$ M; la valeur moyenne de K_3 dans ce domaine est:

$$K_3 = 3,3945$$

La constante cryoscopique apparente utilisée est légèrement trop élevée, je reprends alors les calculs avec:

$$k' = 24,6$$

Pour le même intervalle de concentrations en résorcine que tout à l'heure, les nouvelles valeurs de K_3 présentent une bonne constance, leur moyenne est :

$$K_3 = 3,5112$$

Les deux valeurs de K_3 correspondant à $k' = 24,7$ et à $k' = 24,6$, permettent par extrapolation d'obtenir la constante cryoscopique qui réalise $K_3 = 3,500$. Elle est :

$$k' = 24,6096$$

l'hydratation de Cl_2Mn en solution 0,5 M, qui lui correspond, est tirée de la relation habituelle :

$$n = \frac{24,6096 - 18,4}{24,6096} \times \frac{989,2}{18 \times 0,5} = 27,7 \text{ H}_2\text{O}$$

Cet hydrate $\text{Cl Mn } 27,7 \text{ H}_2\text{O}$ est à peine plus élevé que ceux obtenus pour les métaux alcalino-terreux par MM. BOURION et ROUYER (1) $\text{Ca Cl}_2 27 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mg Cl}_2 28,1 \text{ H}_2\text{O}$ et par M. ROUYER (2) $\text{Ba Cl}_2 26,1 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Sr Cl}_2 26,7 \text{ H}_2\text{O}$

SOLUTION 0,25 M

Cette solution de densité 1,026,35 à 15° contient par litre un poids, d'eau de :

$$1,026,35 - \frac{125,9}{4} = 994 \text{ g. } 88$$

Le tableau XL contient les abaissements cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu et les poids de ce corps dissous dans 100 g. d'eau pour chaque concentration.

(1) C. R., **198**, 1934, p. 175 et **201**, 1935, p. 65.

(2) C. R., **198**, 1934, p. 742 et **198**, 1934, p. 1156.

TABLEAU XL

Solution Cl_2Mn 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,248	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8273	0,521	0,521
0,375.....	4,2896	0,764	0,764
0,500.....	5,7849	0,998	0,998
0,625.....	7,3162	1,225	1,225
0,750.....	8,8832	1,450-1,450	1,450
0,875.....	10,489	1,664-1,668	1,666
1 M	12,133	1,889-1,887	1,888
1,125.....	13,818	2,100-2,105	2,1025
1,250.....	15,545	2,317-2,315	2,316
1,375.....	17,314	2,527-2,525	2,526
1,500.....	19,130	2,743-2,745	2,744
1,625.....	20,992	2,955-2,955	2,955
1,750.....	22,904	3,172-3,166	3,169
1,875.....	24,867	3,381-3,378	3,3795
2 M	26,8825	3,592-3,594	3,593
2,125.....	28,953	3,812-3,808	3,810
2,250.....	31,081	4,026-4,028	4,027
2,375.....	33,269	4,244-4,247	4,2455
2,500.....	35,518	4,469-4,471	4,470

Pour cette série comme pour la précédente, je me suis laissé guider pour le choix de k' par les résultats obtenus pour le chlorure de nickel à la même concentration. J'ai donc essayé :

$$k' = 21,6$$

Les résultats des calculs sont contenus dans le tableau XLI.

TABLEAU XLI
Solution Cl_2Mn 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,6$	K_3 pour $k' = 21,58$
0,250		1,5468
0,375		1,9535
0,500		2,2777
0,625		2,5326
0,750	2,7904	2,8050
0,875	2,9078	2,9331
1 M	3,1476	3,1738
1,125	3,2666	3,2930
1,250	3,3651	3,3918
1,375	3,4132	3,4394
1,500	3,5300	3,5566
1,625	3,5518	3,5787
1,750	3,5815	3,6086
1,875	3,5590	3,5857
2 M	3,5416	3,5689
2,125	3,5310	3,5569
2,250	3,4959	3,5220
2,375	3,4489	3,4746
2,500	3,4187	3,4441

Il y a une constance très convenable pour le paramètre K_3 dans l'intervalle de concentrations en résorcine, qui s'étend de 1,125 M à 2,500 M. La moyenne de K_3 dans ce domaine est:

$$K_3 = 3,4753$$

valeur un peu trop faible pour l'augmenter il faut diminuer la constante k' ; j'effectue cette fois les calculs avec:

$$k' = 21,58$$

La moyenne dans l'intervalle considéré est alors de:

$$K_3 = 3,5017$$

Il est facile de calculer que pour avoir $K_3 = 3,500$, il faut que:

$$k' = 21,5813$$

Cette valeur conduit à l'hydratation n d'une molécule de $\text{Cl}_2 \text{Mn}$ en solution 0,25 M.

$$n = \frac{21,5813 - 18,4}{21,5813} \times \frac{994,88}{18 \times 0,25} = 32,6 \text{ H}_2\text{O}$$

La molécule est plus chargée qu'en solution 0,5 M et son hydratation est légèrement plus élevée, $\text{Cl}_2 \text{Mn}$ 32,6 H_2O que celles des alcalino-terreux trouvées par MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*) $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ 30,6 H_2O , $\text{Cl}_2 \text{Mg}$ 31,6 H_2O et par M. ROUYER (*loc. cit.*) $\text{Cl}_2 \text{Sr}$ 30,3 H_2O $\text{Cl}_2 \text{Ba}$ 29,1 H_2O .

Chlorure de cobalt

SOLUTION Cl_2Co 0,5 M

La densité de cette solution 1,05849 fournit un poids d'eau par litre de

$$1,058,49 - \frac{129,94}{2} = 993 \text{ g. } 52$$

Les poids de résorcine contenus dans 100 g. d'eau ainsi que les abaisséments cryoscopiques de ce corps dans la solution 0,5 M Cl_2Co font l'objet du tableau XLII.

TABLEAU XLII

Solution Cl₂Co 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 2,721	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8311	0,604	0,604
0,375.....	4,2955	0,894	0,894
0,500.....	5,7927	1,168	1,168
0,625.....	7,3262	1,436	1,436
0,750.....	8,89525	1,692-1,692	1,692
0,875.....	10,504	1,938-1,938	1,938
1 M	12,149	2,183-2,187	2,185
1,125.....	13,837	2,428-2,428	2,428
1,250.....	15,566	2,675-2,673	2,674
1,375.....	17,338	2,917-2,914	2,9155
1,500.....	19,156	3,157-3,155	3,156
1,625.....	21,021	3,403-3,403	3,403
1,750.....	22,934	3,643-3,643	3,645
1,875.....	24,901	3,887-3,885	3,886
2 M	26,921	4,127-4,127	4,127

Les résultats expérimentaux sont très voisins de ceux qu'a fournis la solution 0,5 M Cl₂Ni, expérimentée en premier lieu, ceci m'a incité à choisir, pour calculer les paramètres K₃, la constante

$$k' = 24,81$$

qui correspond à la solution Cl₂Ni 0,5 M.

TABLEAU XLIII

Solution Cl_2Co 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 24,81$	K_3 pour $k' = 24,8$
0,250		1,8088
0,375		2,5336
0,500		2,8199
0,625		3,1170
0,750	3,2157	3,2293
0,875	3,2339	3,2460
1 M	3,3296	3,3417
1,125	3,3828	3,3949
1,250	3,4767	3,4885
1,375	3,5132	3,5257
1,500	3,5291	3,5407
1,625	3,5876	3,5994
1,750	3,5840	3,5957
1,875	3,5515	3,5630
2 M	3,5023	3,5136

Les paramètres K_3 ainsi déterminés présentent une constance convenable de $C = 0,875$ M à $C = 2$ M; dans ce domaine la moyenne de leurs valeurs est :

$$K_3 = 3,4691$$

la constante k' est donc légèrement trop élevée, j'ai essayé ensuite

$$k' = 24,8$$

Le tableau XLIII contient également les nouvelles valeurs de K_3 , dont la moyenne dans l'intervalle considéré est :

$$K_3 = 3,4809$$

La constante cryoscopique du milieu qui conduit à $K_3 = 3,500$ et permet de calculer l'hydratation est :

$$k' = 24,7838$$

il en résulte une charge d'eau de :

$$n = \frac{24,7838 - 18,4}{24,7838} \times \frac{993,52}{18 \times 0,5} = 28,4 \text{ H}_2\text{O}$$

Cet hydrate $\text{Cl}_2 \text{Co} 28,4 \text{ H}_2\text{O}$ est un peu plus chargé que celui de manganèse.

SOLUTION 0,25 M

Cette solution de densité 1,02957 à 15° contient par litre un poids d'eau de :

$$1,029,57 - \frac{129,94}{4} = 997 \text{ g. } 08$$

Le tableau XLIV contient les abaissements de la résorcine dans ce milieu et les poids de ce diphénol dissous dans 100 g. d'eau.

TABLEAU XLIV

Solution Cl_2Co 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,260	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8211	0,525	0,525
0,375.....	4,2801	0,767	0,767
0,500.....	5,7720	0,999	0,999
0,625.....	7,3001	1,230	1,230
0,750.....	8,8636	1,460-1,463	1,4615
0,875.....	10,466	1,676-1,677	1,6765
1 M	12,106	1,894-1,890	1,892
1,125.....	13,787	2,105-2,103	2,104
1,250.....	15,511	2,319-2,315	2,317
1,375.....	17,276	2,534-2,528	2,531
1,500.....	19,088	2,738-2,741	2,7395
1,625.....	20,946	2,950-2,952	2,951
1,750.....	22,854	3,163-3,161	3,162
1,875.....	24,812	3,380-3,376	3,378
2 M	26,823	3,590-3,592	3,591
2,125.....	28,890	3,806-3,808	3,807
2,250.....	31,013	4,029-4,027	4,028
2,375.....	33,195	4,248-4,248	4,248
2,500.....	35,440	4,478-4,475	4,4765

De même que pour la solution 0,5 M, je me suis laissé guider par la similitude des abaisséments obtenus pour le chlorure de nickel et j'ai essayé pour le calcul de K_3 la

constante cryoscopique qui convient pour cette dernière solution, soit :

$$k' = 21,6$$

TABLEAU XLV

Solution Cl₂Co 0,25 M

Concentrations	K ₃ pour k' = 21,6	K ₃ pour k' = 21,61
0,250		1,8521
0,375		2,0964
0,500		2,3297
0,625		2,6698
0,750	3,0754	3,0614
0,875	3,1493	3,1353
1 M	3,2733	3,2597
1,125	3,3519	3,3383
1,250	3,4409	3,4275
1,375	3,5343	3,5207
1,500	3,5459	3,5325
1,625	3,5764	3,5627
1,750	3,5808	3,5678
1,875	3,6099	3,5965
2 M	3,5897	3,5763
2,125	3,5704	3,5572
2,250	3,5648	3,5516
2,375	3,5277	3,5147
2,500	3,5196	3,5073

Lorsque la concentration en résorcine varie de 1 M à 2,500 M, l'écart entre les valeurs extrêmes du paramètre

K_3 n'excède pas 10 % de leur moyenne. Je puis donc d'après ce que j'ai indiqué au début, considérer cette série de paramètres K_3 comme domaine de constantes.

Dans l'intervalle considéré, la moyenne cherchée est :

$$K_3 = 3,5143$$

La première constante k' utilisée est donc un peu trop faible, j'ai effectué les calculs avec :

$$k' = 21,61$$

et obtenu une moyenne de :

$$K_3 = 3,5010$$

Ces deux résultats permettent par extrapolation de déterminer la constante cryoscopique apparente réalisant $K_3 = 3,500$, elle est :

$$k' = 21,6108$$

L'hydratation correspondante déduite de la relation habituelle est :

$$n = \frac{21,6108 - 18,4}{21,6108} \times \frac{997,085}{18 \times 0,25} = 32,9 \text{ mol. H}_2\text{O}$$

Cette charge d'eau dépasse de 4,5 mol. d'eau celle de la molécule de Cl_2Co ou solution 0,5 M et est légèrement plus élevée que celle du chlorure de manganèse en solution 0,25 M

Chlorure de nickel

SOLUTION 0,5 M

La densité de cette solution mesurée à 15° est de 1,0598 et conduit à un poids d'eau de :

$$1,059,8 - \frac{129,64}{2} = 994 \text{ g. } 98$$

Les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau XLVI.

TABLEAU XLVI

Solution Cl_2Ni 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 2,707	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8270	0,598	0,598
0,375.....	4,2892	0,878	0,878
0,500.....	5,7843	1,157	1,157
0,625.....	7,3157	1,430	1,430
0,750.....	8,8824	1,685-1,685	1,685
0,875.....	10,488	1,930-1,932	1,931
1 M	12,132	2,180-2,178	2,179
1,125.....	13,817	2,430-2,428	2,429
1,250.....	15,544	2,672-2,668	2,670
1,375.....	17,313	2,905-2,909	2,907
1,500.....	19,129	3,152-3,150	3,151
1,625.....	20,9905	3,400-3,399	3,3995
1,750.....	22,902	3,643-3,637	3,640
1,875.....	24,864	3,880-3,879	3,8795
2 M	26,880	4,129-4,123	4,126

Pour trouver une valeur approchée de la constante cryoscopique k' nécessaire au calcul des paramètres K_3 , j'ai remarqué que les abaisséments observés pour la résorcine en solution dans le chlorure de nickel sont du même ordre de grandeur que ceux qui ont été mesurés par MM. BOURION et ROUYER (*loc. cit.*) dans les solutions de chlorure de calcium; un peu plus élevés toutefois que pour ces derniè-

res. La constante qui convenait pour la solution Cl_2Ca 0,5 M était 24,38, après quelques tâtonnements portant sur une ou deux concentrations, j'ai essayé dans le domaine susceptible de fournir des constantes, la valeur :

$$k' = 24.7$$

TABLEAU XLVII
Solution Cl_2Ni 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 24,7$	K_3 pour $k' = 24,81$
0,250		1,5000
0,375		1,9445
0,500		2,5290
0,625		2,9997
0,750	3,2738	3,1274
0,875	3,3075	3,1696
1 M	3,4250	3,2895
1,125	3,5757	3,4385
1,250	3,6086	3,4741
1,375	3,6016	3,4700
1,500	3,6553	3,5240
1,625	3,7327	3,5999
1,750	3,7157	3,5845
1,875	3,6749	3,5460
2 M	3,6666	3,5385

On voit que le paramètre étudié présente de bonnes constantes, avec une différence entre les valeurs extrêmes inférieure à 6 % de la moyenne, de la concentration $C = 1$ M à la concentration $C = 2$ M. Pour cette série K_3 moyen est de :

$$K_3 = 3,6285$$

La première valeur employée pour k' étant trop faible, j'ai utilisé ensuite :

$$k' = 24,81$$

Pour le même intervalle que précédemment les valeurs de K_3 constituent une bonne suite de constantes, dont la moyenne est :

$$K_3 = 3,4961$$

Par extrapolation on calcule facilement que la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 24,8068$$

L'hydratation correspondante est :

$$n = \frac{24,8068 - 18,4}{24,8068} \times \frac{994,98}{18 \times 0,5} = 28,6 \text{ H}_2\text{O}$$

Cet hydrate $\text{Cl Ni } 28,6 \text{ H}_2\text{O}$ est un peu plus chargé que ceux des chlorures de cobalt et de manganèse $\text{Cl}_2 \text{Co } 28,4 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cl}_2 \text{Mn } 27,7 \text{ H}_2\text{O}$.

SOLUTION 0,25 M

La densité de la liqueur de $\text{Cl}_2\text{Ni } 0,25 \text{ M}$ est à 15° de 1,0303, de ce fait le poids d'eau qu'elle contient par litre à 15° est :

$$1,030,3 - \frac{129,7}{4} = 997 \text{ g. } 88$$

Les résultats des expériences cryoscopiques ainsi que les poids de résorcine dissous dans 100 g. d'eau font l'objet du tableau XLVIII.

TABLEAU XLVIII

Solution Cl_2Ni 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,81875	0,526	0,526
0,375.....	4,2767	0,772	0,772
0,500.....	5,7674	0,999	0,999
0,625.....	7,2942	1,231	1,231
0,750.....	8,8564	1,459-1,457	1,458
0,875.....	10,458	1,677-1,673	1,675
1 M	12,096	1,890-1,889	1,8895
1,125.....	13,776	2,104-2,102	2,103
1,250.....	15,498	2,313-2,318	2,3155
1,375.....	17,262	2,527-2,525	2,526
1,500.....	19,073	2,737-2,737	2,737
1,625.....	20,929	2,951-2,949	2,950
1,750.....	22,835	3,166-3,163	3,1645
1,875.....	24,792	3,380-3,378	3,379
2 M	26,802	3,587-3,589	3,588
2,125.....	28,866	3,806-3,809	3,8075
2,250.....	30,988	4,024-4,020	4,022
2,375.....	33,169	4,240-4,238	4,239
2,500.....	35,411	4,459-4,465	4,462

Pour choisir la constante k' , nécessaire au calcul des paramètres K_3 , je me suis basée sur la valeur de k' obtenue pour la solution 0,5 M et sur le module de passage moyen permettant de passer des solutions 0,5 M aux solutions 1 M, qui a été indiqué plus haut à propos de la déter-

mination indirecte des constantes cryoscopiques apparentes.

J'ai ainsi été amenée à essayer :

$$k' = 21,6$$

qui a fourni les constantes K_3 contenues dans le tableau IL.

TABLEAU IL

Solution Cl_2Ni 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,6$	K_3 pour $k' = 21,62$
0,250		1,9514
0,375		2,3309
0,500		2,3391
0,625		2,7077
0,750	3,0262	2,9977
0,875	3,1456	3,1174
1 M	3,2586	3,2314
1,125	3,3616	3,3342
1,250	3,4465	3,4194
1,375	3,4998	3,4731
1,500	3,5422	3,5154
1,625	3,5899	3,5633
1,750	3,6282	3,6011
1,875	3,6420	3,6152
2 M	3,5884	3,5617
2,125	3,5989	3,5714
2,250	3,5453	3,5192
2,375	3,4901	3,4644
2,500	3,4525	3,4267

Lorsque la concentration varie de $C = 1,125$ à $C = 2,500$ les valeurs de K_3 forment une bonne série de constantes, dont la valeur moyenne est :

$$K_3 = 3,5321$$

La première constante k' utilisée est un peu trop faible et j'ai fait à nouveau les calculs avec :

$$k' = 21,62$$

Dans le même intervalle que précédemment la valeur moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,5054$$

La constante cryoscopique apparente correspondant à $K_3 = 3,500$ s'obtient par extrapolation à partir des valeurs obtenues plus haut, elle est :

$$k' = 21,6240$$

L'hydratation du chlorure de nickel en solution 0,25 M est :

$$n = \frac{21,624 - 18,4}{21,624} \times \frac{997,88}{18 \times 0,25} = 33,1 \text{ H}_2\text{O}$$

La molécule de Cl_2Ni est en solution 0,25 M comme en solution 0,5 M, plus chargée que celles de Cl_2Mn et Cl_2Co .

Dans les chapitres précédents, j'ai constaté que, pour les alcalins et les halogènes, l'hydratation croissait quand le poids atomique ou ce qui revient au même ici, le numéro atomique diminue, et MM. BOURION et ROUYER ont fait la même remarque pour les alcalino-terreux. Cette observation a été confirmée du reste par diverses autres métho-

des; on a tenté de l'expliquer en considérant que le rayon de l'ion augmentant avec le numéro atomique, l'influence de la charge sur l'eau s'atténue de ce fait.

Dans le cas des chlorures de Mn, Co, Ni l'hydratation, très faiblement il est vrai, augmente avec le numéro atomique (tableau L), cette divergence n'est qu'apparente si nous remarquons que les rayons d'ions décroissent quand on passe du manganèse au nickel. Ces corps forment du reste une famille d'un autre caractère que les précédentes, ils appartiennent à une même ligne horizontale du tableau de Mendeleef et l'électron qui s'ajoute quand on passe de l'un à l'autre se fixe sur les couches internes.

TABLEAU L

Poids atomiques	Numéros atomiques	Hydratation		Rayons d'ions Å (3)
		sol. 0,5 M	sol. 0,25 M	
Mn... 54,93	25	27,7	32,6	0,91
Co .. 58,94	27	28,4	32,9	0,82
Ni .. 58,69	28	28,6	33,1	0,78

Chlorure de cadmium

SOLUTION 0,5 M

Cette solution ayant une densité de 1,0785 elle contient par litre un poids d'eau de :

$$1.078,5 - \frac{183,4}{2} = 986 \text{ g. } 82$$

Les abaisséments de la résorcine dans cette liqueur ainsi que les poids de cette substance dissous dans 100 g. d'eau sont contenus dans le tableau LI.

(3) GOLDSCHMIDT, *Geochem Verteilungsgesetze d. Elemente*, VII, Oslo, 1926.

TABLEAU LI

Solution Cl_2Cd 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,444	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8504	0,545	0,545
0,375.....	4,3242	0,796	0,796
0,500.....	5,8320	1,036	1,036
0,625.....	7,3760	1,274	1,274
0,750.....	8,95575	1,506-1,504	1,505
0,875.....	10,575	1,726-1,726	1,726
1 M	12,232	1,951-1,951	1,951
1,125.....	13,931	2,174-2,174	2,174
1,250.....	15,672	2,390-2,390	2,390
1,375.....	17,456	2,608-2,602	2,605
1,500.....	19,286	2,820-2,817	2,8185
1,625.....	21,1625	3,039-3,037	3,038
1,750.....	23,092	3,255-3,249	3,252
1,875.....	25,070	3,469-3,467	3,468
2 M	27,102	3,688-3,687	3,6875

N'ayant pas parmi les solutions déjà étudiées de série d'abaissements cryoscopiques de la résorcine assez voisins de ceux que j'ai observés pour la solution de Cl_2Cd 0,5 M, j'ai dû, pour choisir la constante k' nécessaire au calcul des paramètres K_3 , faire quelques tâtonnements. A cet effet j'ai calculé K_3 pour la concentration 1 M avec plusieurs valeurs de k' , le nombre 22,0 m'a donné $K_3 = 3,34$

qui est de l'ordre de grandeur désiré et j'ai alors calculé la série correspondant à

$$k' = 22$$

les résultats sont consignés dans le tableau LII.

TABLEAU LII

Solution Cl_2Cd 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 22,02$	K_3 pour $k' = 22$
0,250		2,3150
0,375		2,4130
0,500		2,5789
0,625		2,8828
0,750	3,0675	3,0956
0,875	3,1340	3,1610
1 M	3,3059	3,3337
1,125	3,4437	3,4712
1,250	3,4833	3,5107
1,375	3,5105	3,5372
1,500	3,5126	3,5390
1,625	3,5608	3,5871
1,750	3,5361	3,5625
1,875	3,5154	3,5410
2 M	3,5021	3,5277

L'examen de ce tableau montre qu'il y a une constance très convenable de K_3 dans l'intervalle de concentrations en résorcine allant de $C = 1$ M à $C = 2$ M. La moyenne de ces valeurs de K_3 est :

$$K_3 = 3,5122$$

La constante k' utilisée pour le calcul de cette série est un peu faible, j'ai ensuite employé :

$$k' = 22,02$$

dans le même domaine que tout à l'heure, on trouve pour la moyenne de K_3 :

$$K_3 = 3,4856$$

Par extrapolation on tire facilement la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$, elle est :

$$k' = 22,009$$

L'hydratation déduite de cette constante cryoscopique apparente, est :

$$n = \frac{22,009 - 18,4}{22,009} \times \frac{986,82}{18 \times 0,5} = 18$$

Le chlorure de cadmium est sensiblement moins hydraté que les chlorures de Mn, Co, Ni qui se chargent respectivement à la même concentration de 27,7, 28,4, 28,6 H_2O , alors que l'hydrate de Cl_2Cd ne comporte que 18 H_2O .

SOLUTION 0,25 M

La densité de cette solution mesurée à 15° est de 1,0396 et conduit par litre de liqueur à un poids d'eau de :

$$1,039,6 - \frac{183,4}{4} = 993 \text{ g. } 76$$

Ce poids d'eau permet de calculer les masses de résorcine dissoutes dans 100 g. d'eau, ces masses figurent ainsi que les abaisséments cryoscopiques qui leur correspondent dans le tableau LIII.

TABLEAU LIII

Solution Cl_2Cd 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,806	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8305	0,497	0,497
0,375.....	4,2945	0,727	0,727
0,500.....	5,7914	0,952	0,952
0,625.....	7,3245	1,166	1,166
0,750.....	8,8932	1,380-1,379	1,3795
0,875.....	10,501	1,592-1,588	1,590
1 M	12,147	1,792-1,792	1,792
1,125.....	13,833	1,992-1,990	1,991
1,250.....	15,5625	2,191-2,191	2,191
1,375.....	17,334	2,390-2,390	2,390
1,500.....	19,152	2,591-2,589	2,590
1,625.....	21,016	2,792-2,791	2,7915
1,750.....	22,931	2,996-2,991	2,9935
1,875.....	24,895	3,195-3,193	3,194
2 M	26,913	3,399-3,399	3,399
2,125.....	28,987	3,605-3,599	3,602
2,250.....	31,116	3,806-3,808	3,807
2,375.....	33,307	4,017-4,018	4,0175
2,500.....	35,558	4,227-4,229	4,228

Pour la constante k' nécessaire au calcul des paramètres K_3 , j'ai après quelques tâtonnements essayé :

$$k' = 20,4$$

Les valeurs de K_3 ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau LIV.

TABLEAU LIV

Solution Cl_2Cd 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,4$	K_3 pour $k' = 20,36$
0,250		1,9142
0,375		2,1832
0,500		2,5755
0,625		2,7535
0,750	2,9555	3,0148
0,875	3,1749	3,2348
1 M	3,2577	3,3165
1,125	3,3121	3,3692
1,250	3,3812	3,4379
1,375	3,4321	3,4886
1,500	3,4794	3,5362
1,625	3,5259	3,5826
1,750	3,5533	3,6098
1,875	3,5469	3,6034
2 M	3,5569	3,6134
2,125	3,5266	3,5821
2,250	3,4917	3,5471
2,375	3,4716	3,5265
2,500	3,4290	3,4834

Lorsque la concentration en résorcine varie de 1 M à 2,500 M les valeurs de K_3 constituent une bonne série de constantes, dont la valeur moyenne est :

$$K_3 = 3,4588$$

La constante k' utilisée est un peu trop élevée et j'ai repris les calculs en employant :

$$k' = 20,36$$

qui entraîne pour les paramètres K_3 une valeur moyenne de

$$K_3 = 3,5151$$

A partir de ces résultats, on obtient facilement la constante cryoscopique apparente k' qui correspond à $K_3 = 3,500$, elle est :

$$k' = 20,3707$$

La charge globale d'une molécule de $\text{Cl}_2 \text{ Cd}$ en solution 0,25 M est :

$$n = \frac{20,3707 - 18,4}{20,3707} \times \frac{993,76}{18 \times 0,25} = 21,4$$

L'hydratation du chlorure de cadmium en solution 0,25 M est notoirement plus élevée qu'en solution 0,5 M.

CHAPITRE V

HYDRATATION GLOBALE DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DE QUELQUES SULFATES

Il m'a paru intéressant pour compléter les recherches précédentes, d'étudier aussi l'hydratation globale de l'acide sulfurique, et de quelques sulfates en solution aqueuse. Les résultats expérimentaux que j'ai obtenus m'ont permis de fixer l'hydratation de ces sels pour les deux concentrations 0,5 M et 0,25 M auxquelles j'ai opéré.

Acide sulfurique

SOLUTION 0,5 M

Cette solution a été dosée par une solution titrée de soude, elle-même récemment contrôlée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique de titre connu.

A 15° la densité de cette liqueur est 1,03255 elle contient donc par litre un poids d'eau de:

$$1,032,55 - \frac{98,1}{2} = 983 \text{ g. } 5$$

Les poids de résorcine pour 100 g. d'eau et les abaissements cryoscopiques de ce corps dans la solution normale d'acide sulfurique sont rapportés dans le tableau LV.

TABLEAU LV

Solution SO_4H_2 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,982	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8600	0,564	0,564
0,375.....	4,3393	0,820	0,820
0,500.....	5,8519	1,069	1,069
0,625.....	7,4010	1,315	1,315
0,750.....	8,9860	1,550-1,555	1,5525
0,875.....	10,611	1,793-1,788	1,7905
1 M	12,274	2,027-2,022	2,0245
1,125.....	13,978	2,255-2,249	2,252
1,250.....	15,725	2,478-2,482	2,480
1,375.....	17,515	2,709-2,715	2,712
1,500.....	19,352	2,938-2,938	2,938
1,625.....	21,2355	3,162-3,161	3,1615
1,750.....	23,169	3,389-3,389	3,389
1,875.....	25,155	3,617-3,615	3,616
2 M	27,194	3,853-3,854	3,8535
2,125.....	29,289	4,089-4,089	4,089
2,250.....	31,441	4,324-4,330	4,327
2,375.....	33,654	4,565-4,567	4,566
2,500.....	35,929	4,809-4,809	4,809
2,625.....	38,270	5,059-5,059	5,059
2,750.....	40,683	5,319-5,317	5,316

Après une série d'essais pour déterminer la constante cryoscopique apparente nécessaire au calcul des paramètres K_3 , j'ai essayé la valeur

$$k' = 22,7$$

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau LVI

TABLEAU LVI

Solution SO_4H_2 0,5 M.

Concentrations	K_3 pour $k' = 22,7$	K_3 pour $k' = 22,9$
0,250	—	1,8512
0,375		1,9492
0,500		2,2191
0,625		2,5326
0,750		2,7331
0,875		2,9643
1 M	3,4021	3,1421
1,125	3,4884	3,2306
1,250	3,5791	3,3215
1,375	3,7059	3,4437
1,500	3,7428	3,4817
1,625	3,7404	3,4824
1,750	3,7579	3,5008
1,875	3,7485	3,4933
2 M	3,8013	3,5432
2,125	3,8085	3,5503
2,250	3,8073	3,5492
2,375	3,7846	3,5263
2,500	3,7619	3,5064
2,625	3,7533	3,4977
2,750	3,7639	3,5065

Pour obtenir un rabattement des valeurs de K_3 , j'ai dû prolonger la série jusqu'à la concentration 2,750 M. De la concentration 1,125 M à la concentration 2,750 M, on a une longue suite de constantes dont la moyenne pour $k' = 22,7$ est de :

$$K_3 = 3,7317$$

nombre trop élevé, j'ai alors essayé :

$$k' = 22,9$$

Dans le même domaine que précédemment la moyenne des constantes K_3 est :

$$K_3 = 3,4738$$

Ces deux nombres obtenus pour K_3 encadrent la valeur 3,500 et permettent, par extrapolation, de déduire la constante cryoscopique apparente qui réalise $K_3 = 3,500$, elle est :

$$k' = 22,8797$$

L'hydratation d'une molécule d'acide sulfurique en solution 0,5 M est :

$$n = \frac{22,8797 - 18,4}{22,8797} \times \frac{983,5}{18 \times 0,5} = 21,4 \text{ H}_2\text{O}$$

SOLUTION 0,25 M

Cette solution de densité 1,01362 contient 989,1 g. d'eau par litre. Les poids de résorcine contenus dans 100 g. d'eau pour les diverses concentrations et les abaisséments cryoscopiques qui leur correspondent font l'objet du tableau LVII.

TABLEAU LVII

Solution SO_4H_2 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,977	
		Δ observés	Δ moyens
0,250	2,8438	0,491	0,491
0,375	4,3147	0,722	0,722
0,500	5,8186	0,947	0,947
0,625	7,3590	1,169	1,169
0,750	8,9352	1,384-1,386	1,385
0,875	10,551	1,594-1,596	1,595
1 M	12,204	1,801-1,801	1,801
1,125	13,899	2,005-2,008	2,0065
1,250	15,636	2,210-2,211	2,2105
1,375	17,416	2,413-2,415	2,414
1,500	19,242	2,616-2,619	2,6175
1,625	21,115	2,816-2,821	2,8185
1,750	23,038	3,027-3,027	3,027
1,875	25,012	3,238-3,232	3,235
2 M	27,039	3,444-3,442	3,443
2,125	29,123	3,653-3,647	3,650
2,250	31,263	3,860-3,861	3,8605
2,375	33,463	4,071-4,073	4,072
2,500	34,726	4,292-4,292	4,292
2,625	38,053	4,522-4,518	4,520
2,750	40,452	4,751-4,755	4,753
2,875	42,919	4,987-4,992	4,9895
3 M	45,462	5,231-5,232	5,2315

Pour fixer la valeur de k' à essayer pour le calcul des paramètres K_3 , je me suis basée sur celle qui a servi pour la solution 0,5 NO_3Na ; les abaisséments de la résorcine dans cette dernière liqueur étant voisins de ceux que j'ai observés pour ce diphénol dissous dans la solution SO_4H_2 0,25 M. J'ai choisi pour commencer:

$$k' = 20,6$$

TABLEAU LVIII

Solution SO_4H_2 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,6$	K_3 pour $k' = 20,55$
0,250		1,1480
0,375		1,6188
0,500		2,0385
0,625		2,4336
0,750	2,6621	2,7268
0,875	2,8530	2,9184
1 M	2,9933	3,0590
1,125	3,1231	3,1937
1,250	3,2239	3,2911
1,375	3,3062	3,3738
1,500	3,3701	3,4381
1,625	3,3903	3,4578
1,750	3,4602	3,5287
1,875	3,4991	3,5680
2 M	3,5129	3,5819
2,125	3,4929	3,5613
2,250	3,4774	3,5458
2,375	3,4451	3,5130
2,500	3,4440	3,5120
2,625	3,4661	3,5345
2,750	3,4845	3,5535
2,875	3,4939	3,5635
3 M	3,5016	3,5716

On obtient une bonne constante pour K_3 de la concentration 1,250 M à la concentration 3 M; comme la série des constantes ne commence que pour $C = 1,250$ M, j'ai prolongé la suite des expériences jusqu'à 3 M. La moyenne des valeurs de K_3 dans l'intervalle considéré est:

$$K_3 = 3,4379$$

ce nombre étant un peu inférieur à 3,500, j'ai calculé une nouvelle série en prenant:

$$k' = 20,55$$

A partir des valeurs de K_3 correspondant à $k' = 20,6$ et $k' = 20,55$, on obtient la valeur k' qui conduit à $K_3 = 3,500$, elle est:

$$k' = 20,5546$$

L'hydrate que l'on déduit de cette constante cryoscopique apparente est:

$$\frac{20,5546 - 18,4}{20,5546} \times \frac{989,1}{18 \times 0,25} = 23,1 \text{ H}_2\text{O}$$

$SO_4H_2, 23,1 \text{ H}_2O$

Sulfate d'ammonium

SOLUTION 0,5 M

Cette solution a été titrée par le chlorure de baryum suivant la méthode classique de dosage des sulfates; sa densité mesurée à 15° est de 1,03775 et le poids d'eau contenu dans un litre de solution de:

$$1037,75 - \frac{132}{2} = 971 \text{ g. } 75$$

Les abaisséments cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu et les poids de ce diphenol dissous dans 100 g. d'eau

pour chaque concentration sont inscrits dans le tableau LIX.

TABLEAU LIX

Solution $SO_4(NH_4)_2$ 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,930	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8946	0,499	0,499
0,375.....	4,3918	0,746	0,746
0,500.....	5,9225	0,977	0,977
0,625.....	7,4905	1,194	1,194
0,750.....	9,0948	1,415-1,417	1,416
0,875.....	10,739	1,616-1,618	1,617
1 M	12,422	1,823-1,823	1,823
1,125.....	14,147	2,032-2,026	2,029
1,250.....	15,915	2,231-2,231	2,231
1,375.....	17,727	2,430-2,428	2,429
1,500.....	19,586	2,627-2,625	2,626
1,625.....	21,492	2,823-2,823	2,823
1,750.....	23,450	3,023-3,027	3,025
1,875.....	25,459	3,222-3,216	3,219
2 M	27,5225	3,412-3,416	3,414
2,125.....	29,644	3,619-3,615	3,617
2,250.....	31,821	3,823-3,819	3,821
2,375.....	34,062	4,020-4,018	4,019

Les résultats des expériences cryoscopiques qui figurent dans le tableau LIX sont voisins de ceux que MM. BOU-

RION et ROUYER (*loc. cit.*) ont obtenus pour le chlorure d'ammonium 1 M et de ceux que j'ai indiqués en collaboration avec M. BOURION pour le nitrate de sodium 1 M; j'ai donc choisi pour effectuer le calcul de K_3 la valeur $k' = 20,2$ peu éloignée des constantes cryoscopiques adoptées pour ces solutions et qui sont respectivement 20,82 et 20,22. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau LX.

TABLEAU LX

Solution $SO_4(NH_4)_2$ 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,2$	K_3 pour $k' = 20,15$
0,250		1,6072
0,375		2,7356
0,500		3,0964
0,625	3,0542	3,1429
0,750	3,3987	3,4860
0,875	3,3074	3,3875
1 M	3,3978	3,4755
1,125	3,5002	3,5776
1,250	3,5447	3,6205
1,375	3,5370	3,6113
1,500	3,5151	3,5876
1,625	3,4880	3,5593
1,750	3,4945	3,5650
1,875	3,4142	3,4827
2 M	3,3328	3,3994
2,125	3,2970	3,3630
2,250	3,2523	3,3174
2,375	3,1482	3,2115

Dans l'intervalle de concentrations qui s'étend de $C = 0,750$ M à $C = 2,125$ M le paramètre K_3 offre une constance satisfaisante et sa valeur moyenne est :

$$K_3 = 3,4356$$

La constante k' précédente est un peu trop élevée et j'ai fait les calculs à nouveau avec le nombre :

$$k' = 20,15$$

Dans le même domaine que tout à l'heure la moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,5096$$

Par extrapolation, on obtient la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$, elle est :

$$k' = 20,1565$$

et le degré d'hydratation correspondant obtenu par la relation habituelle est :

$$\frac{20,1565 - 18,4}{20,1565} \times \frac{971,75}{18 \times 0,5} = 9,4 \text{ H}_2\text{O}$$

L'hydrate considéré est moins chargé que deux molécules de ClAm en concentration équivalente 2 (ClAm 6,2 H₂O) (1).

SOLUTION 0,25 M

Le tableau LXI contient les abaissements cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu, ainsi que les poids de ce corps dissous dans 100 g. d'eau. Ces poids ont été calculés à partir de la quantité d'eau contenue dans un litre de solution qui, la densité étant 1,01947, est obtenu par la relation :

$$1019,47 - \frac{132}{4} = 986 \text{ g. 47}$$

(1) Obtenu par MM. BOURION et ROUYER, *loc. cit.*

TABLEAU LXI

Solution SO_4Am_2 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 1,021	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8514	0,472	0,472
0,375.....	4,3262	0,697	0,697
0,500.....	5,8341	0,907	0,907
0,625.....	7,3787	1,115	1,115
0,750.....	8,9590	1,316-1,312	1,314
0,875.....	10,579	1,509-1,510	1,5095
1 M	12,237	1,703-1,705	1,704
1,125.....	13,936	1,893-1,897	1,895
1,250.....	15,6775	2,085-2,083	2,084
1,375.....	17,462	2,278-2,274	2,276
1,500.....	19,293	2,469-2,464	2,4665
1,625.....	21,171	2,658-2,660	2,659
1,750.....	23,100	2,852-2,852	2,852
1,875.....	25,079	3,040-3,044	3,042
2 M	27,112	3,234-3,232	3,233
2,125.....	29,201	3,425-3,426	3,4255
2,250.....	31,346	3,620-3,622	3,621
2,375.....	33,553	3,817-3,813	3,815
2,500.....	35,821	4,022-4,022	4,022

Pour le choix de k' nécessaire au calcul des paramètres K_3 , je me suis laissé guider par la valeur correspondant aux solutions 0,5 M de $Cl Am$ et NO_3Na et j'ai essayé :

$$k' = 19,1$$

Les valeurs ainsi obtenues pour K_3 sont rapportées dans le tableau LXII.

TABLEAU LXII

Solution SO_4Am_2 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 19,1$	K_3 pour $k' = 19,2$	K_3 pour $k' = 19,25$
0,250			1,7925
0,375			2,4229
0,500			2,5929
0,625			2,8781
0,750	3,2685	3,0979	3,0233
0,875	3,3788	3,2132	3,1348
1 M	3,5077	3,3444	3,2664
1,125	3,5844	3,4236	3,3464
1,250	3,6328	3,4740	3,3980
1,375	3,7199	3,5603	3,4838
1,500	3,7676	3,6085	3,5320
1,625	3,8213	3,6620	3,5851
1,750	3,8550	3,6954	3,6187
1,875	3,8355	3,6776	3,6016
2 M	3,8051	3,6491	3,5737
2,125	3,7671	3,6130	3,5386
2,250	3,7342	3,5815	3,5077
2,375	3,6651	3,5149	3,4422
2,500	3,6719	3,5212	3,4485

On obtient pour le paramètre K_3 , un long domaine de constantes qui s'étend de $C = 1$ M à $C = 2,500$ M. Dans cet intervalle, la moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,7206$$

j'ai alors utilisé, pour établir une nouvelle série de valeurs,

$$k' = 19,2$$

la moyenne obtenue est :

$$K_3 = 3,5635$$

Ces deux valeurs de K_3 sont toutes deux supérieures à 3,500 et trop éloignées de 3,500 pour servir avec sécurité pour une extrapolation. J'ai tenté d'encadrer le nombre 3,500 en établissant une nouvelle suite de constantes avec :

$$k' = 19,25$$

la valeur de K_3 est :

$$K_3 = 3,4879$$

Les deux dernières moyennes calculées pour K_3 , permettent de tirer la constante k' qui réalise $K_3 = 3,500$.

$$k' = 19,2420$$

La masse d'eau fixée par une molécule de $\text{SO}_4 \text{Am}_2$ en solution 0,25 M est :

$$\frac{19,2420 - 18,4}{19,2420} \times \frac{986,47}{18 \times 0,25} = 9,6$$

Cet hydrate est à peine plus chargé qu'en solution 0,5 M.

Sulfate de magnésium

SOLUTION 0,5 M

La densité de cette solution est à 15° de 1,0582 ce qui prouve qu'à cette température elle renferme un poids d'eau de :

$$1058,2 - \frac{120}{2} = 998 \text{ g. } 2$$

Les résultats expérimentaux observés pour cette liqueur sont contenus dans le tableau LXIII.

TABLEAU LXIII

Solution SO_4Mg 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,967	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8179	0,575	0,575
0,375.....	4,2753	0,839	0,839
0,500.....	5,7657	1,096	1,096
0,625.....	7,2918	1,348	1,348
0,750.....	8,8536	1,589-1,594	1,5915
0,875.....	10,454	1,828-1,828	1,828
1 M	12,0925	2,061-2,063	2,062
1,125.....	13,772	2,296-2,295	2,2955
1,250.....	15,493	2,525-2,525	2,525
1,375.....	17,257	2,750-2,751	2,7505
1,500.....	19,067	2,971-2,977	2,974
1,625.....	20,922	3,205-3,201	3,203
1,750.....	22,826	3,433-3,428	3,4305
1,875.....	24,784	3,658-3,656	3,657
2 M	26,793	3,886-3,886	3,886

Pour fixer la constante k' , j'ai essayé successivement les valeurs 23,0, 23,3, 23,5 pour une ou deux concentrations, et me suis arrêtée à 23,5 pour effectuer la série tout entière. Les résultats du calcul des K_3 correspondant à

$$k' = 23,5$$

figurent dans le tableau LXIV.

TABLEAU LXIV

Solution SO_4Mg 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 23,5$	K_3 pour $k' = 23,48$
0,250		2,3120
0,375		2,3698
0,500		2,5521
0,625		2,9765
0,750	3,1405	3,1680
0,875	3,2516	3,2784
1 M	3,3594	3,3854
1,125	3,4682	3,4943
1,250	3,5246	3,5504
1,375	3,5331	3,5583
1,500	3,5150	3,5396
1,625	3,5409	3,5656
1,750	3,5354	3,5599
1,875	3,5010	3,5249
2 M	3,4698	3,4937

Quand la concentration varie de $C = 0,875$ M à $C = 2$ M les valeurs de K_3 constituent une bonne série de constantes dont la moyenne pour $k' = 23,5$ est :

$$K_3 = 3,4699$$

ce nombre est voisin de 3,500, en vue de l'extrapolation nécessaire, j'ai toutefois effectué une nouvelle série de calculs, en utilisant la constante

$$k' = 23,48$$

qui conduit dans le même domaine que précédemment à une moyenne de :

$$K_3 = 3,4950$$

La constante cryoscopique apparente k' qui entraîne pour K_3 une moyenne de 3,500 est :

$$k' = 23,4760$$

La charge d'eau que nous en déduisons est :

$$\frac{23,4760 - 18,4}{23,4760} \times \frac{998,2}{18 \times 0,5} = 23,98 \text{ H}_2\text{O}$$

Par la méthode des solubilités MANCHOT (*loc. cit*), a trouvé pour la concentration 0,9, une hydratation variant de 25,5 à 27 H₂O par conséquent notablement plus élevée que la précédente.

L'hydrate SO₄ Mg 24 H₂O est moins chargé que le chlorure de magnésium pour lequel MM. BOURION et ROUYER (2) ont trouvé 28,1 H₂O.

SOLUTION 0,25 M

La densité de cette solution mesurée à 15° est de 1,0297 le poids d'eau qu'elle contient par litre à la même température est :

$$1029,7 - \frac{120}{4} = 999 \text{ g. 7}$$

Les données expérimentales sont contenues dans le tableau LXV.

(2) BOURION et ROUYER, *C. R.*, **201**, 1935, p. 65.

TABLEAU LXV

Solution SO_4Mg 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,517	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8137	0,504	0,504
0,375.....	4,2689	0,740	0,740
0,500.....	5,7569	0,968	0,968
0,625.....	7,2810	1,189	1,189
0,750.....	8,8402	1,407-1,404	1,4055
0,875.....	10,439	1,616-1,616	1,616
1 M	12,074	1,825-1,824	1,8245
1,125.....	13,751	2,032-2,027	2,0295
1,250.....	15,470	2,231-2,229	2,230
1,375.....	17,231	2,433-2,429	2,431
1,500.....	19,038	2,633-2,632	2,6325
1,625.....	20,891	2,837-2,836	2,8365
1,750.....	22,794	3,036-3,040	3,038
1,875.....	24,747	3,239-3,241	3,240
2 M	26,753	3,449-3,447	3,448
2,125.....	28,815	3,658-3,658	3,658
2,250.....	30,931	3,869-3,868	3,8685
2,375.....	33,108	4,081-4,077	4,079
2,500.....	35,347	4,295-4,293	4,294

Pour fixer la constante k nécessaire au calcul des paramètres K_3 j'ai successivement essayé pour quelques concentrations $k' = 22,5$ $k' = 20,5$ $k' = 21$ $k' = 20,7$ et me suis

arrêtée pour établir la série dans la zone susceptible de fournir des constantes à

$$k' = 20,8$$

TABLEAU LXVI

Solution SO_4Mg 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 20,8$	K_3 pour $k' = 20,82$
—	—	—
0,250		1,7994
0,375		2,2298
0,500		2,5851
0,625		2,8520
0,750	3,1171	3,0867
0,875	3,2586	3,2286
1 M	3,3966	3,3666
1,125	3,4807	3,4515
1,250	3,5034	3,4747
1,375	3,5355	3,5069
1,500	3,5611	3,5331
1,625	3,5996	3,5714
1,750	3,5912	3,5637
1,875	3,5711	3,5437
2 M	3,5817	3,5541
2,125	3,5822	3,5547
2,250	3,5644	3,5370
2,375	3,5210	3,4940
2,500	3,4850	3,4584

Dans l'intervalle qui va de $C = 1 \text{ M}$ à $C = 2,500 \text{ M}$ on a un bon ensemble de constantes dont la valeur moyenne pour $k' = 20,8$ est:

$$K_3 = 3,5364$$

nombre un peu trop élevé; pour l'abaisser on effectue une nouvelle série de calculs dont les résultats figurent dans le tableau LXVI en prenant:

$$k' = 20,82$$

et l'on a pour K_3 dans le même domaine que tout à l'heure une moyenne de:

$$K_3 = 3,5084$$

La constante k' qui réalise $K_3 = 3,500$ est:

$$k' = 20,8260$$

La charge d'eau correspondante est:

$$n = \frac{20,8260 - 18,4}{20,8260} \times \frac{999,7}{18 \times 0,25} = 25,9 \text{ H}_2\text{O}$$

L'hydrate $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 25,9 \text{ H}_2\text{O}$ est plus chargé comme c'est normal, qu'à la concentration $0,5 \text{ M}$. L'hydrate du chlorure en solution $0,25$ déterminé par MM. BOURION et ROUYER est $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 31,6 \text{ H}_2\text{O}$.

Sulfate de zinc

SOLUTION $0,5 \text{ M}$

Le poids d'eau contenu dans un litre de solution, déduit de la densité $1,0813$ est de:

$$1081,3 - \frac{161,4}{2} = 1000,6 \text{ g. H}_2\text{O}$$

TABLEAU LXVII

Solution SO_4Zn 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,907	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8111	0,576	0,576
0,375.....	4,2651	0,847	0,847
0,500.....	5,7517	1,107	1,107
0,625.....	7,2745	1,357	1,357
0,750.....	8,8324	1,601-1,601	1,601
0,875.....	10,430	1,841-1,841	1,841
1 M	12,064	2,077-2,075	2,076
1,125.....	13,739	2,309-2,309	2,309
1,250.....	15,456	2,538-2,538	2,538
1,375.....	17,214	2,770-2,766	2,768
1,500.....	19,021	2,994-2,996	2,995
1,625.....	20,872	3,221-3,225	3,223
1,750.....	22,774	3,455-3,451	3,453
1,875.....	24,725	3,682-3,682	3,682
2 M	26,729	3,914-3,913	3,9135

Les résultats expérimentaux sont voisins de ceux que j'ai obtenus pour le sulfate de cadmium étudié auparavant, j'ai donc essayé pour le calcul de K_3 la constante :

$$k' = 23,7$$

TABLEAU LXVIII

Solution SO_4Zn 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 23,7$	K_3 pour $k' = 23,68$
0,250		2,0717
0,375		2,5045
0,500		2,8162
0,625	3,1637	2,9950
0,750	3,1362	3,1637
0,875	3,2803	3,3070
1 M	3,3791	3,4051
1,125	3,4620	3,4875
1,250	3,4963	3,5217
1,375	3,5437	3,5688
1,500	3,5431	3,5678
1,625	3,5450	3,5695
1,750	3,5455	3,5696
1,875	3,5213	3,5452
2 M	3,4970	3,5207

Le paramètre K_3 présente une bonne constance, lorsque la concentration en résorcine varie de 0,875 M à 2 M ; et sa valeur moyenne est alors :

$$K_3 = 3,4813$$

La constante 23,7 utilisée est donc légèrement trop élevée, et j'ai dû recommencer le calcul avec :

$$k' = 23,68$$

la moyenne devient alors :

$$K_3 = 3,5063$$

nous déduisons de ces données que la constante k' qui conduit à $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 23,6805$$

La charge d'eau correspondante est donnée par la relation habituelle :

$$n = \frac{23,6805 - 18,4}{23,6805} \times \frac{1000,6}{18 \times 0,5} = 24,8$$

L'hydrate trouvé par MANCHOT et ses collaborateurs (*loc. cit.*) en solution 0,93 M est $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 24,6 \text{ H}_2\text{O}$; cette méthode fournirait vraisemblablement en solution 0,5 M une hydratation notoirement plus élevée que la précédente.

SOLUTION 0,25 M

Le poids d'eau contenu dans un litre de cette solution de densité 1,04123 à 15° est :

$$1041,23 - \frac{161,4}{4} = 1000 \text{ g. } 88$$

TABLEAU LXIX

Solution SO₄Zn 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,493	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8103	0,511	0,511
0,375.....	4,2639	0,748	0,748
0,500.....	5,7501	0,975	0,975
0,625.....	7,2725	1,195	1,195
0,750.....	8,8300	1,411-1,409	1,410
0,875.....	10,427	1,624-1,624	1,624
1 M	12,060	1,834-1,831	1,8325
1,125.....	13,735	2,036-2,036	2,036
1,250.....	15,452	2,237-2,239	2,238
1,375.....	17,211	2,445-2,441	2,443
1,500.....	19,016	2,643-2,642	2,6425
1,625.....	20,867	2,846-2,847	2,8465
1,750.....	22,767	3,050-3,051	3,0505
1,875.....	24,718	3,258-3,256	3,257
2 M	26,721	3,464-3,469	3,4665
2,125.....	28,781	3,680-3,675	3,6775
2,250.....	30,895	3,890-3,885	3,8875
2,375.....	33,070	4,103-4,105	4,104
2,500.....	35,305	4,316-4,322	4,319

Pour la même raison que tout à l'heure, j'ai choisi pour calculer K_3 , une constante voisine de celle qui convient pour la solution SO₄Cd 0,25 M, soit :

$$k' = 21,0$$

TABLEAU LXX

Solution SO_4Zn 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21$	K_3 pour $k' = 20,94$
0,250		2,2631
0,375		2,4595
0,500		2,6742
0,625		2,8662
0,750	2,9560	3,0430
0,875	3,1519	3,2394
1 M	3,2738	3,3603
1,125	3,3259	3,4100
1,250	3,3626	3,4458
1,375	3,4339	3,5167
1,500	3,4284	3,5099
1,625	3,4588	3,5403
1,750	3,4695	3,5505
1,875	3,4815	3,5626
2 M	3,4959	3,5771
2,125	3,4951	3,5761
2,250	3,4658	3,5460
2,375	3,4565	3,5365
2,500	3,4138	3,4930

Ces valeurs de K_3 constituent dans l'intervalle de concentrations qui s'étend de $C = 1$ M à $C = 2,500$ M, une série de constantes satisfaisantes dont la moyenne est :

$$K_3 = 3,4201$$

La constante cryoscopique k' est légèrement trop élevée, j'ai alors utilisé :

$$k' = 20,94$$

les résultats sont semblables aux précédents, et la moyenne est :

$$K_3 = 3,5096$$

La constante cryoscopique apparente du milieu obtenue par extrapolation, qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 20,9464$$

L'hydratation est :

$$\frac{20,9464 - 18,4}{20,9464} \times \frac{1000,88}{18 \times 0,25} = 27 \text{ H}_2\text{O}$$

Comme je l'ai constamment observé la charge de l'hydrate augmente avec la dilution.

Sulfate de cadmium

SOLUTION 0,5 M

La densité 1,09867 de cette solution à 15° fournit pour la même température un poids d'eau par litre de :

$$1098,67 - \frac{208,4}{2} = 994 \text{ g. 47}$$

Les poids de résorcine dissous dans 100 g. d'eau et les abaissements cryoscopiques qu'ils entraînent, sont rassemblés dans le tableau LXXI.

TABEAU LXXI

Solution SO_4Cd 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,894	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8285	0,578	0,578
0,375.....	4,2914	0,847	0,847
0,500.....	5,78725	1,108	1,108
0,625.....	7,3193	1,362	1,362
0,750.....	8,8868	1,605-1,605	1,605
0,875.....	10,494	1,845-1,844	1,8445
1 M	12,138	2,082-2,082	2,082
1,125.....	13,824	2,313-2,311	2,312
1,250.....	15,551	2,543-2,542	2,5425
1,375.....	17,322	2,770-2,771	2,7705
1,500.....	19,138	3,000-2,997	2,9985
1,625.....	21,001	3,229-3,229	3,229
1,750.....	22,914	3,454-3,458	3,456
1,875.....	24,877	3,686-3,686	3,686
2 M	26,894	3,923-3,917	3,920

Ces abaisséments sont voisins de ceux que j'avais observés pour la solution de sulfate de nickel, ce qui m'a incitée à essayer le calcul de K_3 en prenant :

$$k' = 23,6$$

TABLEAU LXXII

Solution SO_4Cd 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 23,6$	K_3 pour $k' = 23,57$
—	—	—
0,250		2,1744
0,375		2,7419
0,500		2,7863
0,625		3,0706
0,750	3,1551	3,1959
0,875	3,2806	3,3208
1 M	3,4100	3,4501
1,125	3,4422	3,4810
1,250	3,4926	3,5307
1,375	3,5107	3,5483
1,500	3,5217	3,5588
1,625	3,5431	3,5800
1,750	3,5159	3,5523
1,875	3,4982	3,5343
2 M	3,4895	3,5253

J'obtiens ainsi une série de valeurs pour K_3 qui constituent un bon ensemble de constantes, lorsque la concentration en résorcine varie de 0,875 M à 2,000 M. La moyenne des paramètres K_3 est alors :

$$K_3 = 3,4704$$

nombre inférieur à 3,500; je dois donc utiliser une constante un peu supérieure à la précédente, j'essaye :

$$k' = 23,57$$

qui me fournit pour K_3 une moyenne de :

$$K_3 = 3,5082$$

La valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 23,5764$$

Le nombre de molécules d'eau fixées par 1 molécule de SO_4Cd en solution 0,5 M est :

$$n = \frac{23,5764 - 18,4}{23,5764} \times \frac{994,47}{18 \times 0,5} = 24,3 \text{ H}_2\text{O}$$

Cette hydratation est très voisine de celle de SO_4Zn .

SOLUTION 0,25 M

Le poids d'eau contenu dans un litre de solution a été obtenu à partir de la densité à 15° de cette solution, qui est 1,04999, et le poids d'eau de :

$$1049,99 - \frac{208,4}{4} = 997 \text{ g. } 89 \text{ H}_2\text{O}$$

Les résultats de l'étude expérimentale sont rassemblés dans le tableau LXXIII.

TABLEAU LXXIII

Solution SO_4Cd 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,485	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8186	0,514	0,514
0,375.....	4,2767	0,751	0,751
0,500.....	5,7674	0,978	0,978
0,625.....	7,2942	1,199	1,199
0,750.....	8,8564	1,416-1,414	1,415
0,875.....	10,458	1,627-1,629	1,628
1 M	12,096	1,836-1,835	1,8355
1,125.....	13,776	2,041-2,043	2,042
1,250.....	15,498	2,245-2,245	2,245
1,375.....	17,262	2,449-2,448	2,4485
1,500.....	19,073	2,651-2,649	2,650
1,625.....	20,929	2,854-2,851	2,8525
1,750.....	22,835	3,061-3,057	3,059
1,875.....	24,792	3,269-3,265	3,267
2 M	26,802	3,474-3,478	3,476
2,125.....	28,867	3,687-3,689	3,688
2,250.....	30,988	3,898-3,898	3,898
2,375.....	33,169	4,113-4,113	4,113
2,500.....	35,411	4,331-4,331	4,331

Les abaissements que la résorcine présente dans cette solution sont voisins de ceux que l'on observe dans le sulfate de nickel 0,25 M; j'ai donc essayé pour calculer les paramètres K_3 la constante:

$$k' = 21,0$$

TABLEAU LXXIV

Solution SO_4Cd 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21$	K_3 pour $k' = 20,94$
0,250		2,4454
0,375		2,5032
0,500		2,6765
0,625		2,8782
0,750	2,9729	3,0604
0,875	3,1368	3,2235
1 M	3,2345	3,3192
1,125	3,3242	3,4087
1,250	3,3669	3,4499
1,375	3,4136	3,4961
1,500	3,4241	3,5053
1,625	3,4348	3,5156
1,750	3,4640	3,5451
1,875	3,4837	3,5648
2 M	3,4879	3,5689
2,125	3,4914	3,5725
2,250	3,4572	3,5372
2,375	3,4344	3,5141
2,500	3,4076	3,4867

On voit que l'on obtient une bonne série de constantes quand la concentration varie de $C = 1$ M à $C = 2,500$ M. La moyenne des paramètres K_3 est alors :

$$K_3 = 3,4173$$

elle indique que la constante k' utilisée est un peu trop élevée, j'essaye alors :

$$k' = 20,94$$

et dans ce cas la moyenne de K_3 pour le même intervalle est :

$$K_3 = 3,4988$$

La constante cryoscopique qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 20,9392$$

La charge correspondante d'une molécule de SO_4Cd en solution 0,25 M est :

$$n = \frac{20,9392 - 18,4}{20,9392} \times \frac{997,89}{18 \times 0,25} = 26,9 \text{ H}_2\text{O}$$

L'hydratation du sulfate de cadmium est en solution 0,25 comme en solution 0,5 M un peu inférieure, mais presque égale il est vrai, à celle du sulfate de zinc. Ce résultat est d'accord avec la place que le zinc et le cadmium occupent dans la classification périodique des éléments, où ils figurent sur une même colonne l'un à la suite de l'autre.

Le rayon de l'ion Cd^{++} est supérieur à celui de l'ion Zn^{++} , les sels de cadmium doivent donc normalement être un peu moins hydratés que ceux de zinc bien que, ces sels étant de mauvais électrolytes, principalement le sulfate de cadmium, on ne puisse tirer de conclusions certaines, sur les rapports qui existent entre les hydratations de leurs ions respectifs en s'appuyant sur leurs hydratations globales.

Sulfate de manganèse

SOLUTION 0,5 M

La densité de cette liqueur est de 1,07206, elle nous fournit un poids d'eau par litre de :

$$1072,06 - \frac{150,92}{2} = 996 \text{ g. 6}$$

TABEAU LXXV

Solution SO₄Mn 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,933	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8224	0,581	0,581
0,375.....	4,2822	0,849	0,849
0,500.....	5,7748	1,109	1,109
0,625.....	7,3037	1,358	1,358
0,750.....	8,8678	1,603-1,599	1,601
0,875.....	10,471	1,836-1,838	1,837
1 M.....	12,112	2,071-2,072	2,0715
1,125.....	13,794	2,305-2,301	2,303
1,250.....	15,518	2,532-2,533	2,5325
1,375.....	17,285	2,759-2,759	2,759
1,500.....	19,097	2,988-2,987	2,9875
1,625.....	20,956	3,216-3,219	3,2175
1,750.....	22,865	3,447-3,448	3,4475
1,875.....	24,824	3,676-3,676	3,676
2 M.....	26,836	3,904-3,906	3,905

On constate que ces abaissements sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour les sulfates de cadmium et de nickel; j'ai donc tout d'abord déterminé les paramètres K_3 correspondants à :

$$k' = 23,6$$

TABLEAU LXXVI

Solution SO_4Mn 0,5 M

Concentrations	K_3 correspondant à $k' = 23,6$	K_3 pour $k' = 23,5$
0,250		2,8985
0,375		2,7746
0,500		3,0202
0,625		3,2968
0,750	3,1437	3,2850
0,875	3,2217	3,3558
1 M	3,3210	3,4520
1,125	3,3905	3,5193
1,250	3,4390	3,5659
1,375	3,4541	3,5765
1,500	3,4778	3,6015
1,625	3,5022	3,6254
1,750	3,5068	3,6292
1,875	3,4818	3,6029
2 M	3,4430	3,5620

Ici encore on possède une bonne série de constantes qui va de la concentration 0,875 M en résorcine à la concentration 2 M. Dans cet intervalle la valeur moyenne de K_3 est :

$$K_3 = 3,4238$$

J'essaye une nouvelle valeur de k' un peu plus faible, soit :

$$k' = 23,5$$

La moyenne de K_3 qui lui correspond est :

$$K_3 = 3,5490$$

La constante cryoscopique qui réalise $K_3 = 3,500$ est :

$$k' = 23,5391$$

La charge d'eau du sel que l'on en déduit est :

$$n = \frac{23,5391 - 18,4}{23,5391} \times \frac{996,6}{18 \times 0,5} = 24,2 \text{ H}_2\text{O}$$

L'hydrate $\text{SO}_4 \text{ Mn } 24,2 \text{ H}_2\text{O}$ est un peu moins chargé que le chlorure $\text{Cl}_2 \text{ Mn } 27,7 \text{ H}_2\text{O}$

SOLUTION 0,25 M

Le poids d'eau contenu dans un litre de cette solution tiré de sa densité 1,03663 est très voisin de celui que j'ai obtenu pour la solution 0,5 M :

$$1036,63 - \frac{150,93}{4} = 998 \text{ g. } 89$$

Le tableau LXXVII contient les résultats expérimentaux ayant trait à la solution 0,25 M $\text{SO}_4 \text{ Mn}$.

TABLEAU LXXVII

Solution SO_4Mn 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,503	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8159	0,508	0,508
0,375.....	4,2724	0,748	0,748
0,500.....	5,7616	0,976	0,976
0,625.....	7,2868	1,198	1,198
0,750.....	8,8474	1,419-1,414	1,4165
0,875.....	10,447	1,630-1,628	1,629
1 M	12,084	1,839-1,837	1,838
1,125.....	13,762	2,044-2,043	2,0435
1,250.....	15,4825	2,244-2,243	2,2435
1,375.....	17,245	2,447-2,453	2,450
1,500.....	19,053	2,655-2,650	2,6525
1,625.....	20,908	2,860-2,856	2,858
1,750.....	22,812	3,066-3,066	3,066
1,875.....	24,767	3,273-3,274	3,2735
2 M	26,774	3,482-3,480	3,481
2,125.....	28,8375	3,693-3,691	3,692
2,250.....	30,956	3,907-3,906	3,9065
2,375.....	33,135	4,123-4,121	4,122
2,500.....	35,375	4,332-4,336	4,334

Les abaissments cryoscopiques de la résorcine dans ce milieu, m'incitent comme pour la solution 0,5 M, à essayer la constante k' employée pour le sulfate de cadmium à la même concentration :

$$k' = 21,0$$

J'obtiens ainsi (tableau LXXVIII) une série de valeurs pour K_3 qui dans l'intervalle de concentrations en résorcine allant de $C = 1 \text{ M}$ à $C = 2,500 \text{ M}$, constitue un ensemble très satisfaisant de constantes dont la moyenne est :

$$K_3 = 3,4827$$

TABLEAU LXXVIII

Solution SO_4Mn 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,0$	K_3 pour $k' = 20,98$
0,250		1,7913
0,375		2,3115
0,500		2,6112
0,625		2,8229
0,750	3,0357	3,0656
0,875	3,1868	3,2160
1 M	3,3044	3,3332
1,125	3,3757	3,4039
1,250	3,3765	3,4040
1,375	3,4597	3,4870
1,500	3,4805	3,5078
1,625	3,5175	3,5449
1,750	3,5573	3,5846
1,875	3,5685	3,5959
2 M	3,5581	3,5851
2,125	3,5508	3,5780
2,250	3,5472	3,5743
2,375	3,5241	3,5510
2,500	3,4548	3,4812

J'ai ensuite essayé :

$$k' = 20,98$$

et la moyenne obtenue est alors :

$$K_3 = 3,5101$$

La constante cryoscopique qui réalise $K_3 = 3,500$ est donc comprise entre les deux précédentes; elle s'élève à :

$$k' = 20,9874$$

et correspond à une hydratation de :

$$n = \frac{20,9874 - 18,4}{20,9874} \times \frac{998,89}{18 \times 0,25} = 27,4 \text{ H}_2\text{O}$$

La charge d'eau du sulfate est ici aussi, notoirement inférieure à celle du chlorure.

Sulfate de nickel

SOLUTION 0,5 M

La solution a été dosée par voie électrolytique; sa densité 1,07876 indique qu'elle contient par litre un poids d'eau de :

$$1078,76 - \frac{154,7}{2} = 1001 \text{ g. 41}$$

TABLEAU LXXIX

Solution SO_4Ni 0,5 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,874	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8089	0,576	0,576
0,375.....	4,2617	0,844	0,844
0,500.....	5,7471	1,104	1,104
0,625.....	7,2687	1,356	1,356
0,750.....	8,8254	1,601-1,600	1,6005
0,875.....	10,421	1,837-1,836	1,8365
1 M	12,054	2,069-2,069	2,069
1,125.....	13,728	2,302-2,298	2,300
1,250.....	15,444	2,534-2,530	2,532
1,375.....	17,202	2,759-2,760	2,7595
1,500.....	19,006	2,990-2,988	2,989
1,625.....	20,8555	3,214-3,212	3,213
1,750.....	22,755	3,443-3,446	3,4445
1,875.....	24,705	3,678-3,673	3,6755
2 M	26,7075	3,906-3,903	3,9045

Les abaisséments de la résorcine dans ce milieu, rapportés dans le tableau LXXIX, sont peu éloignés de ceux qui ont été observés pour le sulfate de magnésium; j'ai donc d'abord essayé pour k' la valeur

$$k' = 23,7$$

Les calculs aboutissent à une bonne constance pour les valeurs de K_3 , dont la moyenne dans l'intervalle $C = 0,875 M$ à $C = 2 M$ est :

$$K_3 = 3,4260$$

TABLEAU LXXX

Solution SO_4Ni 0,5 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 23,7$	K_3 pour $k' = 23,64$
0,250		2,3036
0,375		2,4609
0,500		2,7998
0,625		3,0555
0,750	3,1518	3,2354
0,875	3,2308	3,3103
1 M	3,3018	3,3786
1,125	3,3690	3,4445
1,250	3,4494	3,5241
1,375	3,4740	3,5485
1,500	3,5079	3,5819
1,625	3,4788	3,5516
1,750	3,4990	3,5714
1,875	3,4943	3,5662
2 M	3,4553	3,5261

Pour rapprocher la moyenne de 3,500, j'ai effectué les calculs avec :

$$k' = 23,64$$

et j'ai en effet obtenu :

$$K_3 = 3,5003$$

qui est presque la valeur exigée. La constante cryoscopique cherchée est :

$$k' = 23,64002$$

et l'hydratation correspondante :

$$\frac{23,64002 - 18,4}{23,64002} \times \frac{1001,41}{18 \times 0,5} = 24,7 \text{ H}_2\text{O}$$

Le sulfate $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 24,7 \text{ H}_2\text{O}$ est moins chargé d'eau que le chlorure $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 28,6 \text{ H}_2\text{O}$.

SOLUTION 0,25 M

Cette solution de densité 1,0401 à 15° contient à cette température 1001,42 g. d'eau par litre. Le poids d'eau contenu dans 1 l. de cette liqueur à 15°, est comme pour la solution 0,5 M supérieur à 1000 g., l'eau du mélange présente donc une densité plus grande que l'eau ordinaire. Il y a tout lieu de croire comme nous le verrons plus loin, que c'est précisément la partie fixée par les ions, qui est modifiée.

Les abaisséments contenus dans le tableau LXXXI sont analogues à ceux que présente la résorcine dans le sulfate de Mg; j'ai donc été amenée à essayer de calculer les paramètres K_3 en prenant :

$$k' = 21,0$$

TABLEAU LXXXI

Solution SO_4Ni 0,25 M

Concentrations	Poids de résorcine pour 100 g. d'eau	Δ sel pur 0,477	
		Δ observés	Δ moyens
0,250.....	2,8088	0,514	0,514
0,375.....	4,2616	0,753	0,753
0,500.....	5,7470	0,979	0,979
0,625.....	7,2685	1,201	1,201
0,750.....	8,8252	1,417-1,417	1,417
0,875.....	10,421	1,628-1,624	1,626
1 M	12,054	1,839-1,834	1,8365
1,125.....	13,7275	2,043-2,043	2,043
1,250.....	15,443	2,246-2,245	2,2455
1,375.....	17,201	2,444-2,443	2,4435
1,500.....	19,005	2,649-2,648	2,6485
1,625.....	20,855	2,853-2,851	2,852
1,750.....	22,755	3,057-3,060	3,0585
1,875.....	24,704	3,264-3,261	3,2625
2 M	26,707	3,474-3,471	3,4725
2,125.....	28,765	3,685-3,684	3,6845
2,250.....	30,878	3,893-3,897	3,895
2,375.....	33,052	4,110-4,111	4,1105
2,500.....	35,286	4,327-4,330	4,3285

J'ai obtenu ainsi un ensemble satisfaisant de constantes, dont la valeur moyenne quand la concentration varie de 1 M à 2,500 M est :

$$K_3 = 3,5031$$

très voisine de celle que l'on cherche à obtenir (tableau LXXXII).

TABLEAU LXXXII

Solution SO_4Ni 0,25 M

Concentrations	K_3 pour $k' = 21,01$	K_3 pour $k' = 21,00$
0,250		2,4879
0,375		2,6478
0,500		2,7416
0,625		2,9547
0,750	3,1107	3,1260
0,875	3,1918	3,2068
1 M	3,3403	3,3547
1,125	3,4294	3,4433
1,250	3,4628	3,4770
1,375	3,4426	3,4564
1,500	3,4958	3,5097
1,625	3,5165	3,5301
1,750	3,5451	3,5588
1,875	3,5315	3,5451
2 M	3,5463	3,5596
2,125	3,5511	3,5647
2,250	3,5200	3,5351
2,375	3,5025	3,5159
2,500	3,4763	3,4895

J'ai établi une deuxième série de K_3 en employant :

$$k' = 21,01$$

de manière à pouvoir calculer par extrapolation la valeur de k' qui réalise $K_3 = 3,500$. La moyenne obtenue est alors :

$$K_3 = 3,4892$$

et la constante cryoscopique apparente cherchée :

$$k' = 21,0022$$

L'hydratation correspondante est :

$$n = \frac{21,0022 - 18,4}{21,0022} \times \frac{1001,42}{18 \times 0,25} = 27,6 \text{ H}_2\text{O}$$

Comme je l'ai déjà souligné à propos des chlorures, le sel de nickel est plus hydraté que celui de manganèse.

	SO ₄ Mn	SO ₄ Ni
	—	—
Solution 0,5 M	24,2 H ₂ O	24,7 H ₂ O
Solution 0,25 M	27,4 H ₂ O	27,6 H ₂ O

Les résultats obtenus par MANCHOT (*loc. cit.*) à l'aide de la méthode des solubilités présentent du reste cette même différence, mais d'une façon beaucoup plus accentuée, puisque pour des concentrations voisines de 1 M les hydrates déterminés sont SO₄Mn de 22,6 à 24,0 H₂O et SO₄Ni de 26 à 31,3 H₂O.

Si l'on compare l'hydratation des sulfates que je viens d'étudier à celle des chlorures correspondants (tableau XXXIII), on remarque (cadmium excepté) que la différence des hydratations globales de ces corps est à peu près constante, sans que toutefois l'accord soit aussi bon que pour les rapprochements analogues rencontrés précédemment à propos des chlorures, bromures, iodures, nitrates.

TABLEAU LXXXIII

Cations	Concentration normale			Concentration 1/2 normale		
	Chlorures	Sulfates	Diff.	Chlorures	Sulfates	Diff.
(NH ₄) ₂	2×6,2*	9,4	3	2×7,5*	9,6	5,4
H ₂	?	21,4		2×14,5	23,1	5,9
Mg	28*	24	4	32,6*	25,9	6,7
Mn	27,7	24,2	3,5	32,6	27,4	5,2
Ni	28,6	24,7	3,9	33,1	27,6	5,5
Cd	18,0	24,3	— 6	21,4	26,9	— 4,5

Il est possible que l'exception rencontrée pour le cadmium provienne de ce que les sels de cadmium sont de mauvais électrolytes, et qu'on puisse, en première approximation, considérer la moyenne des différences qui se rapportent aux autres sels du tableau comme représentant l'écart :

(2 hydratations Cl — hydratation SO_4)

* Déterminés par MM. BOURION et ROUYER, C. R., **201**, 1935, p. 65.

CHAPITRE VI

COMPARAISON DES HYDRATATIONS GLOBALES OBTENUES PAR DIVERSES MÉTHODES

Il m'a paru intéressant de rapprocher les résultats que je viens d'exposer de ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes; j'ai, dans cette intention, dressé le tableau LXXXIV. Cet ensemble ne comprend naturellement que les sels dont l'hydratation figure dans la littérature, pour la concentration à laquelle j'ai opéré.

Ce tableau indique le nombre de molécules d'eau fixées sur une molécule de sel en solution normale. Etant données la diversité des procédés, les difficultés expérimentales rencontrées, l'accord qui existe entre ces résultats peut être considéré comme satisfaisant. En effet, toutes ces études sont différentielles, qu'il s'agisse de mesures de tensions superficielles (3) (4), de solubilités (5) (6) (7) (9), d'adsorptions (10), de transport d'eau par les ions (2) de coefficients de partage (8), ainsi du reste que de la comparaison du comportement de la résorcine dans l'eau et les solutions, qui fait l'objet du présent travail.

TABLEAU LXXXIV

Auteurs	LiBr	NaCl	NaBr	NO ₃ Na	BrK	IK	BrAm	NO ₃ Am	Br ₂ Ca
(1) M. F. BOURION et M ^{lle} O. HUN..									
M ^{lle} O. HUN	14,3	13,2	12,9	9,3	8,1				
(2) BABOROVSKY, WELISEK et WAGNER.	16 à 17	12 à 13	11 à 12		8	7	5,8	1,9	26,7
(3) SEITH		16	15	10	13	8			
(4) FREUNDLICH et SCHNELL		17		12	11,6	10			
(5) STEINER		11		9,5					
(6) GEFFCKEN		15			8,6	8,1			
(7) MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPTER.		12	11	8,9	7,6		3,4	1,2	19
(8) PHILIP et BRAMLEY		16		8,1					
(9) GLASSTONE		18	14	8,8	12,5	4,9			
(10) KOSAKIEWITSCH et ISMAILOV	13 à 17	20	17,5		9				

(1) *Loc. cit.*(2) *Journal Chim. Phys.*, **25**, 1928, p. 452-481. — Collection **4**, 1932, p. 200.— *Zeit. Phys. Ch.*, **168 A**, 1934, p. 135.(3) *Zeit. Phys. Ch.*, **117**, 1925, p. 257.(4) *Zeit. Phys. Ch.*, **133**, 1928, p. 151-164.(5) *Ann. Phys.*, **52**, 1894, p. 275.(6) *Zeit. Phys. Ch.*, **49**, 1904, p. 257.(7) *Zeit. anorg. Ch.*, **141**, 1924, p. 38-81.(8) *Chem. Soc.*, **107**, 1915, p. 377.(9) *J. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 2660 et **129**, 1926, p. 2935.(10) *Zeit. anorg. Chem. (A)* **150**, 1930, p. 295.

TROISIÈME PARTIE

Hydratation individuelle des ions

HYDRATATION INDIVIDUELLE DES IONS

Dans les chapitres précédents, j'ai exposé les résultats obtenus quant à l'hydratation globale des sels étudiés. Je me propose ici de fixer l'hydratation individuelle de chaque ion; il suffit de connaître l'hydratation de *l'un* d'entre eux, pour obtenir celles des autres de proche en proche. A cet effet, j'ai admis en collaboration avec M. BOURION, *que l'hydratation de l'ion nitrique est nulle*. MANCIOT, JAHRSTORFER et ZEPTER (1) ont déjà adopté cette hypothèse que des considérations optiques émises par SCHAFER (2) ne contredisent pas. Cet auteur étudie les spectres d'absorption des nitrates et de l'acide nitrique, il attribue les phénomènes qu'il observe à l'ion nitrique seul et les explique par une variation de la structure interne du groupe NO_3 , sans faire intervenir une hydratation de cet ion. D'autre part nous avons nous mêmes constaté, que l'hydratation de l'ion nitrique est inférieure à celles des autres anions étudiés, et qu'elle est certainement faible, l'hydratation *globale* du nitrate d'ammonium en solution 1 M n'étant que de 1,9 H_2O .

Les remarques précédentes m'ont permis de dresser le tableau LXXXV pour l'hydratation des ions.

Ces résultats montrent que les hydratations obtenues par des voies différentes, sont d'accord. La charge de l'ion Br^- tirée du bromure de sodium, est supérieure de 0,2 H_2O en solution 1 M et de 0,3 H_2O en solution 0,5 M, à celle qui est obtenue à partir du bromure de potassium.

(1) *Loc. cit.*

(2) *Zeit. anorg. Chem.*, **97**, 1916, p. 285.

TABLEAU LXXXV

Concentration normale		Concentration 1/2 normale	
Na +	9,3 H ₂ O par NO ₃ Na	Na +	11,1 H ₂ O par NO ₃ Na **
Cl —	3,9 H ₂ O » ClNa	Cl —	4,5 H ₂ O » ClNa **
Br —	3,6 H ₂ O » BrNa	Br —	4,2 H ₂ O » BrNa
Br —	3,4 H ₂ O » BrK	Br —	3,9 H ₂ O » BrK **
Am +	2,3 H ₂ O » BrAm	Am +	3,3 H ₂ O » BrAm
*Am +	1,9 H ₂ O » NO ₃ Am	Am +	2,7 H ₂ O » NO ₃ Am
*Li +	10,8 H ₂ O » BrLi	Li +	13,3 H ₂ O » BrLi
*Li +	10,9 H ₂ O » NO ₃ Li	Li +	12,9 H ₂ O » NO ₃ Li
*I —	2,6 H ₂ O » IK	I —	2,9 H ₂ O » IK
*I —	2,9 H ₂ O » IAm	I —	3,0 H ₂ O » IAm
		I —	3,4 H ₂ O » INa **
		H +	10 H ₂ O » ClH **
SO ₄ ++	4,8 H ₂ O » SO ₄ Am ₂	SO ₄ ++	3,6 H ₂ O » SO ₄ Am ₂
Mg ++	19,2 H ₂ O » SO ₄ Mg	Mg ++	22,3 H ₂ O » SO ₄ Mg
H +	8,3 H ₂ O » SO ₄ H ₂	H +	10,1 H ₂ O » SO ₄ H ₂
Ca ++	19,7 H ₂ O » Br ₂ Ca	Ca ++	22,4 H ₂ O » Br ₂ Ca

* Déterminations indirectes.

** En collaboration avec M. BOURION.

De même, les hydratations de l'ion I^- déduites des iodures de sodium, ammonium, potassium, ne diffèrent entre elles que d'une demi molécule d'eau. La charge d'eau de l'ion Am^+ tirée de celle du bromure, est identique à celle que M. BOURION et ROUYER (3) ont déterminée à partir du chlorure et ne diffère de celle que l'on déduit du nitrate que de 0,4 H_2O .

Je n'ai pu tirer l'hydratation de l'ion Cd^{++} de l'étude des solutions du sulfate et du chlorure de ce cation, parce qu'elle conduit à une contradiction avec ce qui se passe d'habitude: le sulfate de cadmium s'étant révélé plus hydraté que le chlorure de cadmium. Il semble que l'on puisse rattacher cette anomalie au fait que les sels de cadmium sont de mauvais électrolytes et loin d'être complètement dissociés.

J'indiquerai aussi, mais sous réserve, l'hydratation des ions Mn, Co, Ni et Zn, la dissociation des sels de ces cations n'étant probablement pas complète.

Concentration normale			Concentration 1/2 normale		
Mn	20	H_2O par SO_4Mn	Mn	23,9	H_2O par SO_4Mn
++			++		
Mn	19,9	H_2O » Cl_2Mn	Mn	23,6	H_2O » Cl_2Mn
++			++		
Co	20,5	H_2O » Cl_2Co	Co	23,9	H_2O » Cl_2Co
++			++		
Ni	20,8	H_2O » SO_4Ni	Ni	24,1	H_2O » SO_4Ni
++			++		
Ni	20,8	H_2O » Cl_2Ni	Ni	24,1	H_2O » Cl_2Ni
++			++		
Zn	20,6	H_2O » SO_4Zn	Zn	23,5	H_2O » SO_4Zn
++			++		

Les hydratations déterminées (tableau LXXXVI) par la méthode du transport de l'eau par les ions, soit par BABOROVSKY, soit par REMY, celles qui ont été tirées par MANCHOT de la variation de solubilité de N_2O et CO dans les solutions, et celles qui font l'objet de ce travail, présentent un accord très satisfaisant. Les charges d'eau que BJER-

(3) C. R., 204, 1937, p. 1420.

RUM et SCHREINER déduisent de l'activité des ions, pour le chlore et le lithium sont inférieures à celles que fournit l'ensemble des méthodes précédentes. En ce qui concerne l'hydrogène, ces auteurs indiquent en moyenne l'hydrate $H, 9,2 H_2O$ alors que j'ai trouvé $H 8,3 H_2O$ et que BABOROVSKY indique $H 1,6 H_2O$. Il est à remarquer, comme BABOROVSKY l'a d'ailleurs souligné, pour expliquer son écart avec BJERRUM et SCHREINER, que la méthode employée par ces derniers, est statique, ainsi que la cryoscopie, alors que son procédé est dynamique.

Les valeurs obtenues par ULICH à partir de l'entropie, sont nettement inférieures à toutes les précédentes, ceci tient au fait que ce chercheur a tenté de mesurer seulement l'eau très fortement fixée par l'ion, qu'il appelle « eau chimiquement liée » alors que les autres auteurs se sont occupés uniquement de déterminer la quantité d'eau *qui a perdu son indépendance à l'égard de la propriété qu'ils étudient*. La même observation s'applique aux nombres obtenus par BRINTZINGER, à l'aide de la méthode de dialyse.

On peut remarquer en passant, qu'il semble très difficile d'établir une frontière entre deux sortes de molécules d'eau liées à l'ion; les forces qui interviennent, qu'on les qualifie de chimiques ou de physiques, sont cependant d'origine électrique. Il est certain que l'action d'un ion sur le milieu qui l'entoure, intense dans son voisinage immédiat, décroît avec la distance jusqu'à devenir nulle. En vertu de quel critère, sur quelle différence de propriétés, peut-on scinder cet ensemble de molécules influencées en deux catégories? c'est ce qui paraît très difficile à établir. ULICH lui-même admet que l'on passe de l'*hydratation physique* à l'*hydratation chimique* par une variation constante et progressive. Des procédés d'investigations divers, peuvent déceler des hydratations variables suivant leur sensibilité. KOSAKIEWITSCH et ISMAÏLOW (12) ont remarqué que par la méthode des variations de solubilités, on aboutit à des hydratations plus petites, en utilisant comme corps témoins O_2, N_2O, H_2 qu'en employant $CH_3-CO_2-C_2H_5, C_6H_5OH$, ou

(12) *Zeit. Phy. Chem.*, A **150**, p. 295-307.

TABLEAU LXXXXVI

Auteurs	Concentrations des solutions	Cl	Br	I	Li	Na	Am	H	NO ₃
Nombres du tableau LXXXV									
(4) BJERRUM	I M	3,9	3,5	2,7	10,9	9,3	2,3	8,3	0
(5) BABOROVSKY, WELISEK et WAGNER.	I M	2						8	
(6) MANCHOT	I M	4	3	2	13-14	8-9		1,06	0
(7) SCHREINER	I M	3,1	2,2			8,7	1,2		
(8) ULICH	I M	2,5			7			10-11	
(9) REMY	Indépendante	2	1,5	0,5	5	3,5		4	
Nombres du tableau LXXXV	I M	3	2,2	3,7	12,6	8,4			
(10) BRINTZINGER	0,5 M	4,5	4,1	3,1	13,1	11,1	3	10	0
(11) BABOROVSKY, VICTORIN et WAGNER.	0,1 M	4,8	2,8	0	22,4	16,2			
	0,1 M	26,6	29,6	31,4	62	44,5		5	

Sous divalents

	SO ₄	Ca	Zn	Mn	Co	Ni
Nombres du tableau LXXXV						
(6) MANCHOT	0,5 M	19,7	20,6	19,9	20,6	20,65
(8) ULICH	0,25 M	22,4	23,5	23,7	23,9	24,1
(10) BRINTZINGER	I M	14,6	14			
	Quelconque	7,5	11			
	0,1 M	33,4		37	37	36,8

- (4) *Zeit. anorg. Ch.*, **109**, p. 275.
 (5) *Journ. Ch. Phys.*, **25**, 1928, p. 452. — *Zeit. anorg. Ch.*, **131**, 1927, p. 129.
 (6) *Zeit. anorg. Ch.*, **141**, 1924, p. 38.
 (7) *Zeit. anorg. Ch.*, **121**, 1922, p. 321 et **135**, 1924, p. 333.
 (8) *Zeit. für Elek.*, **36**, 1930, p. 497.
 (9) *Die elektrische Wasserüberführung. Fortschr.: Chem. Physik*, **19**, H, 2, Berlin, 1927.
 (10) *Zeit anorg. Ch.*, **223**, 1935, p. 101.
 (11) *Collection*, 1932, 4, p. 200.

(C₂H₅)₂O; ne serait-ce pas précisément parce qu'une eau peu liée et partant faiblement condensée, peut encore servir de solvant pour de petites molécules, alors qu'elle ne peut plus jouer ce rôle pour des groupes plus importants? Il me semble donc plus normal de distinguer en première approximation, dans une solution: l'eau libre dont les molécules ont en moyenne conservé toutes les propriétés de l'eau pure, et d'attribuer comme charge aux ions, la portion qui a suffisamment perdu sa liberté pour apparaître par *diverses méthodes* comme liée aux ions. Il est vraisemblable que la moyenne des nombres très voisins les uns des autres, contenus dans les 6 premières lignes du tableau LXXXVI, représente précisément cette portion de solvant pour la concentration 1 M. En solution 0,5 M l'absence d'éléments de comparaison, m'oblige à des réserves; il n'y a cependant, *a priori*, aucune raison, pour que l'accord constaté en solution 1 M, entre nos déterminations et les résultats obtenus en se basant sur d'autres propriétés de l'eau, ne subsiste pas en solution 0,5 M.

Pour ce qui est des éléments divalents, on ne peut tirer de conclusions, les recherches ayant porté sur des solutions de concentrations différentes. BRINTZINGER trouve pour le manganèse le cobalt et le nickel, des hydratations à peu près identiques, alors que les nôtres sont peu différentes. Dans tous les cas, les charges d'eau décelées pour les ions divalents, sont beaucoup plus importantes que pour les ions monovalents.

REMARQUES SUR LES VOLUMES OCCUPÉS PAR LES SELS DANS LES SOLUTIONS ÉTUDIÉES

J'ai montré au début de ce travail, que l'on obtient facilement le poids P d'eau contenu à 15° dans un litre de solution, en déterminant la densité d de cette dernière à 15° , température à laquelle on l'a également dosée. La précision des mesures permet de prendre la densité de l'eau à cette température égale à 1, on a : $1000 d - \text{poids de sel} = P$.

Le volume apparent du sel est : $1000 - P$.

En comparant ces poids P entre eux, on constate qu'ils sont caractéristiques des ions du sel. En effet, ils varient d'une même quantité quand on passe par exemple du chlorure au bromure d'un même cation quel que soit ce dernier, ou encore pour le même changement de cations associés à un anion quelconque. J'indiquerai dans le tableau LXXXVII quelques exemples de ces différences. Les écarts entre les volumes occupés par les sels, sont les mêmes nombres changés de signe.

On voit d'après ce tableau, que la différence entre les volumes apparents de deux ions, est constante quels que soient les sels auxquels ils appartiennent. Les sulfates fournissent une série d'écarts dont la constance est moins satisfaisante, mais, seuls les nombres relatifs à l'acide sulfurique, sont aberrants. On peut donc calculer le volume apparent d'un sel ou le poids d'eau contenu dans un litre de solution, connaissant ceux d'un sel de même anion ou de même cation et les différences correspondantes. Par exemple, sachant que le poids d'eau contenu dans un litre de solution 1 M de Br Li est 975 gr. 1 et que la différence entre les volumes occupés par le brome et l'iode à cette

TABLEAU LXXXVII

Solutions normales	Poids P					Différences			
	Chlorures	Bromures	Iodures	Nitrates	Chl.-Bro.	Bro.-Iod.	Chl.-Nitrates		
Cations	—	—	—	—	—	—	—		
Am	963,2*	956,8	946,3	953	6,4	10,5	10,2		
K	972 *	965,0	954,6		7,9	10,4			
Na	982,6	975,7	965,6	971,5	6,9	10,1	11,1		
Li	982,0*	975,1		970,7	6,9		11,3		
H	981,3			971,3			10,0		
					moy. 6,8	10,3	10,6		
Anions	Sel Am	Sel K	Sel Na	Sel Ni	Acides	K-Am	Na-Am	Li Am	H-Am
Cl	963,2*	972*	982,6	982,0	981,3	8,8	19,4	18,8	18,1
Br	956,8	965	975,7	975,1		8,2	18,9	18,3	
I	946,3	954,6	965,6			8,3	19,3		
NO ₃	953,0		971,5	970,7	971,3		18,5	17,7	18,3
SO ₄	971,7				983,5				11,8?
					moy. 8,4		19,0	18,1	
Solutions 1/2 normales									
Cations	Chlorures	Bromures	Iodures	Nitrates	Chl.-Bro.	Bro.-Iod.	Chl.-Nitrates		
Am	981,9*	978,6	973,2	976,8	3,3	5,4	5,1		

Différences pour 1/2 mol.

concentration est — 10,3 cm³ on en déduit que le poids d'eau contenu dans un litre de solution I Li 1 M doit être de 964 g. 8.

BAXTER (1), se basant sur des données obtenues par lui-même et par WALLACE (2), évalue lui aussi mais d'une manière différente les changements de volumes qui interviennent lors de la dissolution d'un halogénure alcalin.

On remarque en outre, que les volumes apparents des sels étudiés, décroissent légèrement, quand la dilution augmente

Concentrations	Volumes apparents de 1 molécule							
	Chlorures		Bromures		Iodures		Nitrates	
	N	1/2 N	N	1/2 N	N	1/2 N	N	1/2 N
Am	36,8	36,2	43,2	42,8	53,7	53,6	47	46,4
K	28,0	27,2	35,0	33,4	45,4	44,8		
Na	17,4	16,6	24,3	23,8	34,4	34,0	28,5	27,8
Li	18	17,6	24,9	24,4			29,3	29,0
H	18,7	18,4					28,7	28,4

Lorsqu'à partir de ces volumes, on calcule la densité apparente du sel en solution, on constate qu'elle est toujours supérieure à celle du solide. Le sel, alors que la contraction due aux liens qui unissent les ions dans le solide est supprimée, occuperait un plus petit volume en solution qu'à l'état solide. Cette interprétation paraît contradictoire, il est au contraire probable que l'eau ne conserve pas sa densité habituelle et se contracte. Cette dernière hypothèse est d'ailleurs certaine dans le cas du sulfate de nickel: le poids d'eau contenu dans un litre de solution est supérieur à 1 kgr. et le sel ne peut occuper un volume négatif. La portion de l'eau sur laquelle porte la variation de densité est, selon toute vraisemblance, celle qui est soumise à l'action des ions; du fait de l'attraction

(1) *Am. Chem. Soc.*, **40**, 1918 (2), p. 192.

(2) *Am. Chem. Soc.*, **38**, 1916, p. 70.

qu'elle supporte, elle est plus condensée. Du reste, le fait que le volume apparent des sels décroît, très légèrement il est vrai, mais systématiquement, quand la dilution augmente, plaide aussi en faveur de l'interprétation donnée plus haut, puisque l'hydratation des ions croît avec la dilution, la contraction de l'eau si elle est due à cette hydratation, doit augmenter dans les mêmes conditions.

Si l'on pouvait connaître les volumes réels des ions d'un sel dans l'eau et les comparer à ceux qu'ils occupent apparemment, il serait peut-être possible de tirer de ce rapprochement, des conclusions relatives à leurs hydratations.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1° En collaboration avec MM. BOURION et ROUYER, j'ai établi une méthode de détermination de l'hydratation des sels en solution. Dans ce but, nous avons étudié par voie cryoscopique, le comportement de la résorcine en solution aqueuse, pour des concentrations variant de 0,250 M à 3 M. Ce polyphénol est associé et la constante d'équilibre

entre molécules simples et multiples
$$K_n = \frac{c^n}{c'}$$
 (c' concen-

tration des molécules simples et c concentration des molécules associées) se déduit par la relation suivante de la concentration chimique C de la solution, du poids a de corps dissous dans 100 gr. d'eau, de l'abaissement cryoscopique Δ et de la constante cryoscopique de l'eau k.

$$K_n = \frac{n C^{n-1} (n \times 110 \Delta - a k)^n}{(n - 1)^{n-1} a^{n-1} k^{n-1} (n a k - n 110 \Delta)}$$

Nous avons constaté que dans l'intervalle de concentrations qui s'étend de la concentration 1 M à la concentration 3 M, il existe des équilibres entre molécules simples et triples, dont la constante moyenne est:

$$K_3 = 3,500$$

Si donc nous admettons en première approximation que le comportement de la résorcine n'est pas troublé par la présence d'un sel, nous devons retrouver les mêmes équilibres pour la résorcine dissoute dans une solution saline. L'étude cryoscopique de ces mélanges ternaires nous a montré que la résorcine y présente pour des concentrations

correspondantes des abaissements plus grands que dans l'eau pure. Pour retrouver les équilibres de constante $K_3 = 3,500$ nous avons été amenés à considérer la constante cryoscopique du milieu comme différente de celle de l'eau, alors que M. BOURION a démontré par voie thermodynamique, qu'elle doit être la même. Nous avons pensé que cette modification apparente de la constante cryoscopique, était attribuable au fait qu'une partie de l'eau ne jouait plus le rôle de solvant à l'égard de la résorcine. Nous avons caractérisé chaque solution par une constante cryoscopique apparente propre k' qui nous a permis par la relation suivante, de déduire le nombre de molécules d'eau fixées par le sel :

$$n = \frac{k' - k}{k'} \times \frac{P}{18 C_s}$$

C_s étant la concentration de la solution saline, et P le poids d'eau contenu dans un litre de cette liqueur.

2° Par cette méthode, j'ai fixé en collaboration avec M. BOURION, les hydratations globales du chlorure de sodium, du nitrate de sodium, du bromure de potassium aux concentrations 1 M et 0,5 M, et celles de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de sodium en solution 0,5 M. Ces hydratations sont :

	<u>ClNa</u>	<u>NO₃Na</u>	<u>BrK</u>	<u>HCl</u>	<u>INa</u>
0,5 M	15,6	11,1	9,6	14,5	14,5
1 M	13,2	9,3	8,1		

3° J'ai étendu seule ces déterminations aux bromures d'Am, Na, Li et Ca, aux iodures de K et d'Am, aux nitrates d'Am et de Li, aux chlorures de Mn, Co, Ni, Cd, aux sulfates d'Am, Mg, Zn, Cd, Mn et Ni aux acides nitrique et sulfurique. L'étude des abaissements cryoscopiques dûs à la résorcine dans ces solutions m'a permis d'obtenir les constantes cryoscopiques apparentes des solutions demi-

normales de tous ces corps, sauf de l'acide nitrique et celles des solutions normales des: BrAm, BrNa, Br₂Ca, Cl₂Mn, Cl₂Co, Cl₂Ni, Cl₂Cd, SO₄H₂, SO₄Am₂, SO₄Mg, SO₄Zn, SO₄Cd, SO₄Mn et SO₄Ni. J'ai cependant donné une valeur probable de la constante cryoscopique des solutions normales des Br Li, I Am, I K, NO₃Am, NO₃Li à partir des constantes des solutions demi-normales de ces mêmes sels.

Les hydratations globales ainsi déterminées sont :

Solutions	N	1/2 N	Solutions	N	1/2 N
BrAm ..	5,8 H ₂ O	7,4 H ₂ O	Cl ₂ Cd ..	18 H ₂ O	21,4 H ₂ O
BrNa ..	12,9 H ₂ O	15,3 H ₂ O	Cl ₂ Mn ..	27,7 H ₂ O	32,6 H ₂ O
BrLi ..	14,3 H ₂ O?	17,3 H ₂ O	Cl ₂ Co ..	28,4 H ₂ O	32,9 H ₂ O
Br ₂ Ca ..	26,7 H ₂ O	30,5 H ₂ O	Cl ₂ Ni ..	28,6 H ₂ O	33,1 H ₂ O

Solutions	N?	1/2 N	Solutions	N?	1/2 N
IAm ..	5,2 H ₂ O	6,3 H ₂ O	NO ₃ Am..	1,9 H ₂ O	2,7 H ₂ O
IK	7,3 H ₂ O	8,6 H ₂ O	NO ₃ Li ..	10,9 H ₂ O	12,9 H ₂ O

Solutions	N	1/2 N
SO ₄ H ₂ ...	24,1 H ₂ O	23,1 H ₂ O
SO ₄ Am ₂ ..	9,4 H ₂ O	9,6 H ₂ O
SO ₄ Mg ...	24 H ₂ O	25,9 H ₂ O
SO ₄ Zn ...	24,8 H ₂ O	27 H ₂ O
SO ₄ Cd ...	24,3 H ₂ O	26,9 H ₂ O
SO ₄ Mn ...	24,2 H ₂ O	27,4 H ₂ O
SO ₄ Ni ...	24,7 H ₂ O	27,6 H ₂ O

J'ai montré que ces résultats s'accordent d'une manière satisfaisante avec les résultats obtenus à l'aide d'autres méthodes basées sur le transport de l'eau par les ions ou sur des variations de solubilités, d'adsorptions, de coefficients de partage, etc.,

Il semble donc que l'on puisse, aux environs de ces valeurs trouvées pour l'hydratation, considérer que l'eau est suffisamment soumise à l'action de l'ion pour perdre ses propriétés d'eau libre à l'égard de divers critères. Il est cependant probable que l'influence de l'ion ne cesse pas brutalement et qu'elle se fasse encore légèrement sentir au delà des limites que j'ai indiquées, il est aussi vraisemblable que toute l'eau considérée comme fixée le soit inégalement.

4° J'ai, en collaboration avec M. BOURION, adopté l'hypothèse déjà utilisée par MANCIOT, JAHRSTORFER et ZEP-TER d'après laquelle l'ion NO_3 ne serait pas hydraté, ce qui m'a permis de proche en proche, de déterminer l'hydrata-tion des ions: Am Li I H SO_4 Mg Ca Mn Co N_1 Zn après

+ + - + - - ++ ++ ++ + + + + + +

avoir, en collaboration avec M. BOURION, fixé celles de Cl Na Br H.

- + - +

Ces charges d'eau sont de:

Concentrations	Cl	Br	I	Li	Na	Am	H
—	—	—	—	+	+	+	+
1 M	3,9	3,5	2,7	10,9	9,3	2,3	8,3
0,5 M	4,5	4,1	3,1	13,1	11,1	2,3	10
Concentrations	SO_4	Ca	Zn	Mn	Co	Ni	
—	—	++	++	++	++	++	
0,5 M	4,2	19,7	20,6	19,9	20,6	20,65	
0,25 M . . .	3,5	22,4	23,5	23,7	23,9	24,1	

Ces hydratations concordent, elles aussi, avec celles qui ont été trouvées par d'autres procédés; elles correspondent au même degré de solidité pour la liaison, que les hydrata-tions globales desquelles je les ai déduites.

5° L'ensemble des poids d'eau respectivement contenus dans un litre des solutions étudiées m'a amenée à constater

que le volume occupé par un ion est indépendant du sel auquel il appartient. La différence des volumes occupés par deux sels d'anion commun, par exemple, étant la même pour deux cations donnés quel que soit l'anion en question. Ceci entraîne que les volumes des ions en solution sont additifs, et nous permet aussi de calculer avec une approximation suffisante, le volume d'un sel A_1B en solution, sans le dissoudre à condition de connaître par exemple le volume du sel A_2B et la différence des volumes de A_1 et A_2 .

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Calcul du pouvoir rotatoire magnétique des corps composés

Application au choix des formules de constitution

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 26 Octobre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 27 octobre 1937.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Président du Conseil de l'Université,
BRUNTZ.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	Pages 7
--------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Historique</i>	10
CHAPITRE II. — <i>Principe de la méthode employée</i>	15
CHAPITRE III. — <i>Technique cryoscopique</i>	27

DEUXIÈME PARTIE

HYDRATATIONS GLOBALES DE QUELQUES SELS

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE. — <i>Collaboration avec M. Bourion.</i>	35
CHAPITRE I. — <i>Hydratations globales des bromures d'Am, Na, Li et Ca</i>	41
CHAPITRE II. — <i>Hydratations globales des iodures de K et Am</i>	67
CHAPITRE III. — <i>Hydratations globales des nitrates d'Am et de Li</i>	79
CHAPITRE IV. — <i>Hydratations globales des chlorures de Mn, Co, Ni, Cd</i>	95
CHAPITRE V. — <i>Hydratations globales de quelques sulfates et de l'acide sulfurique</i>	121
CHAPITRE VI. — <i>Comparaison des hydratations globales obtenue par diverses méthodes</i>	165

TROISIÈME PARTIE

HYDRATATION INDIVIDUELLE DES IONS.....	167
--	-----

Remarques sur les volumes occupés par les sels dans les solutions étudiées	175
--	-----

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	181
----------------------------	-----



